

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

Nanoestructuras multifuncionales de Fe-Au y Fe-Pt

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Víctor Velasco Jimeno

Directora

Patricia Crespo del Arco

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO
Laboratorio Salvador Velayos



Tesis Doctoral

Nanoestructuras multifuncionales de Fe-Au y Fe-Pt

Memoria para optar al grado de Doctor

Presentada por
Víctor Velasco Jimeno

Dirigida por
Dra. Patricia Crespo del Arco

Madrid, 2015

A mi familia

*“Es mejor encender una vela
que maldecir la oscuridad.”*

Confucio (551 a.C. - 479 a.C.)

Agradecimientos

La realización de esta tesis doctoral no hubiera sido posible sin la ayuda y el esfuerzo de muchas otras personas. Por ello, me gustaría darles las gracias a todos aquellos profesionales, compañeros y amigos que de alguna manera o de otra se han visto involucrados en el desarrollo de este trabajo. En particular quisiera expresar mi gratitud a:

Mi directora de tesis, la Doctora Patricia Crespo del Arco por haberme dado la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación y poder disfrutar de esta enriquecedora experiencia durante estos casi cinco años. También quisiera darle las gracias por sus enseñanzas y su esfuerzo para que esta tesis pudiera llevarse a cabo. También me gustaría expresar mi agradecimiento al Profesor Antonio Hernando por haberme permitido desarrollar este trabajo en su 'casa', el Instituto de Magnetismo Aplicado. He conocido a pocas personas que desprendan tanto entusiasmo por la ciencia y en especial por la Física del Magnetismo como lo hace el Profesor Hernando.

Don Álvaro Martínez, a los Doctores Patricia de la Presa, Pilar Marín, Marta Multigner, Jorge Spottorno y Jose Alonso, al Profesor Guillermo Rivero y al resto de miembros del Instituto de Magnetismo Aplicado que de alguna forma o de otra me han ayudado, con sus enseñanzas y consejos, a completar este trabajo. Particularmente quisiera expresar mi gratitud a Don Luis Fernando Giacomone ('Pepe') por ayudarme SIEMPRE que lo necesitaba, de veras, gracias.

Una de las personas más determinantes en el desarrollo del presente trabajo, el Doctor Bernd Rellinghaus. He tenido la gran suerte de trabajar bajo su tutela y he de decir que el conocerle supuso un punto de inflexión en el devenir de esta tesis. Su forma de ser, de entender el trabajo, su amor por la ciencia y su capacidad para liderar, enseñar y transmitir su entusiasmo a los que le rodean fue uno de los razones por la que decidí continuar con este proyecto. Gracias de todo corazón.

Alexander Surrey, a Darius Pohl, a Anja Bonatto-Minella, a Frank Schmidt, a Sebastian Wicht y a todo los demás compañeros del grupo de Investigación del Departamento de Materiales Nanoestructurados y Metaestables del Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) de Dresden cuya ayuda y hospitalidad es digna de admiración pues en todo momento consiguieron hacerme sentir como en casa e hicieron todo lo posible para que nuestro trabajo saliese adelante.

El Profesor George C. Hadjipanayis por abrirme las puertas de su laboratorio y por enseñarme tanto en tan poco tiempo. También quisiera darles las gracias a mis compañeros Frank Abel y XiaoCao Hu y al resto de los miembros del grupo de Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Delaware por brindarme su ayuda tanto a nivel personal como profesional durante mi estancia en los Estados Unidos.

La Profesora Pilar Herrasti por haberme acogido durante la última etapa de este trabajo con tanto cariño y haberme dado la oportunidad de trabajar en su laboratorio bajo su tutela haciéndome sentir como su propio alumno de Doctorado. Ha sido un placer trabajar contigo, ojala hubiera durado más. También me gustaría darles las gracias a Alexandra Muñoz y a Eva Mazarío por haberme hecho sentir tan a gusto en su laboratorio y en especial a Eva por toda su ayuda con las medidas de espectroscopia óptica y otras técnicas.

El Doctor Adrián Gómez, miembro del Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (CNME-UCM), por su encomiable ayuda técnica con el microscopio electrónico de transmisión siempre de forma tan afectuosa. Espero que se sepa valorar su trabajo como se merece.

El Doctor Julián Velázquez, miembro del Centro de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid (CAI-UCM), por su gran labor con el análisis de las muestras por difracción de rayos X.

El Doctor Miguel Ángel García por introducirme en el campo de las propiedades plasmónicas de los materiales y compartir conmigo sus conocimientos en este campo durante mis visitas al laboratorio de Espectroscopia Óptica del Departamento de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid.

El futuro Doctor Jesús García Ovejero por ayudarme desinteresadamente con el quinto capítulo de la tesis. Por dedicar mucho más que cuatro meses de su vida a que

nuestro trabajo saliera adelante. Por hacer honor a palabras tan simples pero tan difíciles de encontrar como compañerismo, trabajo en equipo o compromiso. Por su entusiasmo por la ciencia, su infinita disposición por el trabajo con la más amplia y sincera de las sonrisas y su valiosa aportación a esta tesis. Aquel con y para el que trabajar debe siempre sentirse afortunado. El capítulo cinco de esta tesis es también tuyo.

Quiero darles las gracias también a todas aquellas personas que han recorrido junto a mi parte o la totalidad de este camino y que han resultado ser de vital importancia para la consecución del presente trabajo. Me gustaría expresar mi agradecimiento a:

Basti, por comportarse conmigo durante mi estancia en Alemania como si fuéramos amigos de toda la vida. Por ayudarme en todo momento, por permitirme disfrutar junto a el y hacer que mi vida en Dresden, fuera de lo profesional, fuese como un día en el parque de atracciones.

Jose, Gilo y Mara, mi gran familia americana. Echo de menos esas 'cheves' en el Klondike y las risas constantes en el '*basement*'. Gracias a vosotros mi estancia por Estados Unidos se convirtió en una experiencia inolvidable.

Katana, a Mónica, al 'Negro' y al resto de amigos que he tenido la suerte de dejar y que espero mantener en mi paso por el IMA. Para mi es un placer que hayáis formado parte de este viaje. Querría agradecer también de forma muy especial a Kike por tus buenos consejos, por tranquilizarme en los momentos críticos y por apoyarme siempre que lo necesitaba. Un trocito de esta tesis va dedicada a ti.

Alicia y a Pesquera por su amistad, por sus sabios consejos y por nuestras empáticas conversaciones con las que logramos hacer mas llevadero este trabajo.

Dani, a Perez, a Chuchi, a Fabio, a Marta y al resto de mis amigos por hacer que viajes como este merezcan un poquito mas la pena.

Mis padres Jose y Mari, a mi hermano Carlos, a mi novia Mirian y al resto de mi familia por su amor incondicional, por su apoyo constante y por haberme ayudado a llegar hasta aquí. Sin vosotros no solo este, sino cualquier otro proyecto hubiera sido imposible de realizar. Esta tesis va dedicada especialmente a vosotros.

Por último, quiero agradecer la financiación recibida para la realización de la tesis al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de la beca de Formación de Personal

Investigador (FPI) enmarcada dentro de los proyectos de investigación MAT2009-14741-C02-01 y MAT2012-37109-C02-01.

Índice general

Lista de acrónimos	vii
1 Introducción	1
1.1 Materiales nanoestructurados	3
1.2 Plataformas multifuncionales	3
1.3 Motivación y objetivos	5
1.4 Contenidos de esta tesis	6
2 Técnicas experimentales de caracterización	9
2.1 Introducción	9
2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	11
2.2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)	13
2.2.1.1 Corrección de la aberración	13
2.2.2 Espectroscopia	14
2.2.2.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS)	14
2.2.2.2 Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)	14
2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM)	16
2.3 Difracción de Rayos X	18
2.4 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	21
2.5 Espectroscopia UV-Vis-NIR	22
2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	25
2.7 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-ES)	28
2.8 Dispersión Dinámica de la Luz (DLS)	30

2.9	Potencial zeta	32
2.10	Magnetometria SQUID	35
2.10.1	Medidas en campo AC	38
3	Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas	41
3.1	Introducción	41
3.2	Desarrollo experimental	45
3.2.1	Dispositivo experimental	45
3.2.2	Síntesis de nanoestructuras	45
3.3	Resultados y discusión	49
3.3.1	Caracterización estructural	49
3.3.1.1	Influencia de los parámetros de reacción	49
3.3.2	Propiedades plasmónicas	58
3.3.2.1	Influencia de los parámetros de reacción	58
3.3.2.2	Simulación de los espectros de absorción	62
3.3.3	Propiedades magnéticas	69
3.3.3.1	Influencia de los parámetros de reacción	69
3.3.3.2	Interacciones entre partículas	76
3.4	Conclusiones	84
4	Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas	85
4.1	Introducción	85
4.2	Desarrollo experimental	88
4.2.1	Dispositivo experimental	88
4.2.2	Síntesis de nanopartículas	89
4.3	Resultados y discusión	92
4.3.1	Caracterización estructural	92
4.3.1.1	Análisis de la estructura y composición mediante HRTEM	92
4.3.1.2	Estudio local de la composición mediante STEM-EDX .	96
4.3.1.3	Estudio de la oxidación de hierro a partir de STEM-EELS	98
4.3.2	Propiedades magnéticas	101
4.3.3	Fenómeno de segregación en NPs	105

4.4	Conclusiones	109
5	Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt	111
5.1	Introducción	111
5.2	Desarrollo experimental	116
5.2.1	Dispositivo experimental	116
5.2.2	Síntesis de nanoclusters	116
5.3	Resultados y discusión	118
5.3.1	Caracterización estructural	118
5.3.2	Caracterización magnética	121
5.3.3	Influencia de los parámetros involucrados en la reacción	123
5.3.3.1	Influencia de la temperatura de inyección de los precursores	124
5.3.3.2	Influencia de la concentración inicial de los precursores	126
5.3.3.3	Influencia del tiempo de reacción	129
5.3.3.4	Influencia de la concentración de surfactantes	132
5.4	Mecanismo de formación de los nanoclusters	141
5.5	Aplicaciones	146
5.5.1	Aplicaciones biomédicas	146
5.5.1.1	Transferencia de los CNCs a medio acuoso estabilidad coloidal	147
5.5.1.2	Estabilidad coloidal de los CNCs dispersos en agua	150
5.5.1.3	Conclusiones	152
5.5.2	Exchange-spring magnets	153
5.5.2.1	Caracterización estructural	154
5.5.2.2	Caracterización magnética	155
5.5.2.3	Conclusiones	158
5.5.3	Agentes catalizadores	159
5.5.3.1	Introducción	159
5.5.3.2	Método y dispositivo experimental	163
5.5.3.3	Electrorreducción de oxígeno de NPs/CNCs de FePt	164
5.5.3.4	Conclusiones	172
5.6	Conclusiones	173

6 Conclusiones Generales	175
Apéndice	183
A Síntesis química de NPs	183
Teoría clásica de nucleación	184
Teoría clásica de crecimiento	186
Mecanismo de LaMer y Dinegar	186
Summary	191
Bibliografía	197
Lista de publicaciones	217

Lista de acrónimos

Acrónimo	Significado
----------	-------------

ADF	Modo de campo oscuro anular
Au(ac) ₃	Acetato de oro
BCC	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
BF	Modo de campo claro
CNCs	Clusters de nanopartículas coloidales
CTEM	Microscopia electrónica de transmisión convencional
DF	Modo de campo oscuro
DLS	Dispersión dinámica de la luz
EDR	Electrodo de disco rotatorio
EDXS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EELS	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras
FCT	Estructura tetragonal centrada en las caras
Fe(acac) ₃	Acetilacetato de hierro
Fe(CO) ₅	Pentacarbonilo de hierro
FFT	Transformada rápida de Fourier
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
HAADF	Modo de campo oscuro anular de alto ángulo
HEBM	Molienda mecánica de alta energía
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
ICP-ES	Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
MRI	Imagen de resonancia magnética
NPs	Nanopartículas
NSs	Nanoestructuras
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
PEM(FC)	(Celda de combustible) con membrana de intercambio de protones

.

Acrónimo Significado

Pt(acac) ₂	Acetilacetionato de platino
SPR	Resonancia de plasmones de superficie
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica
STEM	Microscopia electrónica de transmisión y barrido
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TGA	Análisis térmico gravimétrico
TMAOH	Hidróxido tetrametilamonio
TRM	Termorremanencia
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano
XAS	Espectroscopia de absorción de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
WLR	Relación de línea blanca
ZFC-FC	Curvas de imanación en función de la temperatura enfriando en ausencia y presencia de campo magnético

.

1

Introducción

Vivimos en una sociedad en la que se ha creado la necesidad de construir cosas cada vez más pequeñas. Cualquier utensilio, herramienta o dispositivo que realice la función para la que ha sido diseñado pero que ocupe menos espacio es obviamente más deseable ya que es más fácil de manejar, de transportar y de almacenar. Sin duda, la mayor evidencia de esta idea pueden encontrarse en cualquier aparato tecnológico. La minituarización de los dispositivos tecnológicos junto con el estudio de sus propiedades mecánicas, magnéticas, eléctricas, ópticas o electrónicas entre otras ha dado lugar a nuevos conceptos científicos como la *nanotecnología* [1, 2].

La primera piedra en el camino hacia la inauguración formal de este concepto la puso el Profesor Richard Feynman en la reunión de la Sociedad Americana de Física el 29 de Diciembre de 1959 en el Instituto Tecnológico de California durante su conferencia titulada: *'There's Plenty of Room at the Bottom'* (Hay mucho espacio al fondo) [3]. En ella se cuestionaba que pasaría si fuéramos capaces de diseñar y manipular objetos de forma controlada a escala atómica e invitaba a imaginar la innumerable cantidad de cosas que se podrían hacer y novedosas propiedades que se descubrirían si así fuera.

Capítulo 1. Introducción

Sin embargo, no fue hasta 1974 cuando el Profesor Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio acuñó el término de nanotecnología [4]. El Profesor Norio Taniguchi utilizó por primera vez este término para referirse a la manipulación de la materia a nivel atómico con una clara orientación a la industria de la manufacturación de semiconductores. Sin embargo, el origen de la palabra nanotecnología no se encuentra libre de controversia ya que en 1986, el Ingeniero molecular Kim Eric Drexler utilizó de forma independiente dicho termino en su libro titulado: *'Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology'* (Los motores de la creación: La era venidera de la nanotecnología) [5]. En este libro, el proponía la idea de la posible futura existencia de un *'ensamblador molecular'* que fuera capaz de construir una copia de si mismo y cualquier otro dispositivo de cierta complejidad. En cualquier caso, la importancia de lo que representan estas ideas no reside en el cuando fueron originadas sino en el impacto científico-tecnológico que ha causado, está causando y causará el desarrollo de este concepto en la sociedad posmoderna [6].

Sin duda, la explotación de este nuevo concepto surgió en la época de los ochenta principalmente a raíz de la aparición de nuevos dispositivos como el Microscopio de Efecto túnel (1981) [7], El Microscopio de Fuerza Atómica (1987) [8] o el Microscopio de Fuerza Magnética (1988) [9]. El descubrimiento de estas técnicas de caracterización avanzada permitió abrir camino hacia la exploración de lo comúnmente llamado 'mundo nano'.

A día de hoy, el término nanotecnología no solo concierne a la fabricación de nanodispositivos electrónicos sino que engloba cualquier disciplina o área que sea capaz de fabricar, manipular y caracterizar cualquier entidad a escala nanométrica. Una prueba de ello es la ciencia de coloides donde pese a que no se asoció a este término hasta la década de los noventa, durante gran parte del siglo veinte ya se habían logrado grandes avances científicos como la descripción detallada de la transferencia secuencial de monocapas por Irving Langmuir y Khaterine Blodgett [10] o las primeras síntesis de nanocoloides dispersos de hidrosoles de azufre a partir de ácido clorhídrico y tiosulfato de sodio [11].

Estas entidades del mundo nanoscópico reciben el nombre de nanoestructuras.

1.1 Materiales nanoestructurados

Las nanoestructuras o nanomateriales pueden definirse como aquellas estructuras donde al menos una de sus dimensiones posee un tamaño comprendido entre 1-100 nanómetros [12]. En los últimos años están suscitando un creciente interés a causa de sus fascinantes propiedades y aplicaciones superiores y/o distintas a las presentarían en material masivo [13]. La capacidad para generar entidades a tan pequeña escala resulta ser esencial dentro del campo de la tecnología y en definitiva de la ciencia moderna [14]. Uno de los ejemplos más representativos se puede encontrar en el campo de la microelectrónica, donde la expansión del 'mundo nano' ha dado lugar a la invención de circuitos integrados con un mayor número de componentes por chip, con operaciones más rápidas de menor coste y menor consumo energético. La minituarización ha marcado también una tendencia en otros ámbitos tecnológicos. Por ejemplo, dentro del campo de las tecnologías de almacenamiento de información se están acometiendo grandes esfuerzos a fin de desarrollar nanodispositivos magneto-ópticos con mayor capacidad de almacenamiento de datos.

Nanomateriales con propiedades únicas tales como: puntos cuánticos (QD), nanopartículas (NPs), nanohilos (NWs), nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras (NFs) o nanocompuestos (NCs) permite la obtención de materiales diseñados para un sin fin de aplicaciones novedosas [15-17]. La ingeniería de nanomateriales ha dado numerosos frutos que ya se encuentran presentes en el mercado. El espectro de productos comerciales disponibles a día de hoy es verdaderamente inmenso incluyendo metales, cerámicas, polímeros, tejidos inteligentes, cosméticas, dispositivos electrónicos, pinturas, etc...

1.2 Plataformas multifuncionales

Los materiales nanoestructurados pueden ser diseñados con el objetivo de integrar varias funciones (eléctricas, magnéticas, ópticas o mecánicas) en un solo entidad de manera simultánea y de forma que trabajen sinérgicamente para ofrecer ciertas ventajas que van más allá de la simple suma de sus capacidades individuales. Este tipo de materiales están llamados a formar una apuesta segura de mercado ya que permite una mayor

Capítulo 1. Introducción

reducción de tamaño, peso, coste, consumo energético y complejidad a la vez se que mejora en eficiencia y seguridad.

La naturaleza ofrece numerosos ejemplos de materiales que desarrollan múltiples tareas. Muchos materiales biológicos se comportan como sensores, actuadores y reparadores desarrollando varias funciones integradas en las estructuras primarias de un organismo. La piel humana, por ejemplo, está formada por muchas capas de células, cada una de las cuales contienen glándulas sudoríparas, receptores sensoriales, folículos pilosos, vasos sanguíneos y otros componentes que desarrollan múltiples funciones que contribuyen al funcionamiento y protección de los órganos internos. Ésta, como muchos otros ejemplos, han evolucionado en la naturaleza a lo largo del tiempo manteniéndose con éxito al servicio de sus funciones [18].

Uno de los retos actuales de la ciencia consiste en intentar reproducir los numerosos brillantes mecanismos de la naturaleza mediante estas nanoestructuras multifuncionales.

Por ejemplo, sistemas híbridos de nanopartículas contruidos a partir de, al menos, dos componentes están suscitando un tremendo interés debido a sus funcionalidades [19, 20]. El campo de las nanoestructuras contruidas a partir de nanoentidades interconectadas o recubiertas unas por otras se están convirtiendo en un área de investigación y desarrollo constante con aplicaciones potenciales en sistemas mejorados para actuar como vehículos para el reparto de fármacos [21], nuevos dispositivos magnéticos, biosensores o catalizadores de una elevada eficiencia entre otros [20]. Nanoestructuras emergentes con excelentes propiedades magnéticas, eléctricas u ópticas actualmente se basan en el diseño y modelado de materiales formados por nano-objetos multifuncionales [19, 22, 23]. De hecho, estos sistemas complejos cubren un amplio espectro de materiales (desde metales u óxidos metálicos a nanoestructuras de carbono, polímeros sintéticos o incluso estructuras biopoliméricas) con diversas morfologías (esféricas, cilíndricas, estrelladas, etc... [16, 20]) que se están convirtiendo en los cimientos de la próxima generación de sensores, agentes biomédicos, sistemas inteligentes que auguran un progreso continuo de la nanotecnología [24].

1.3 Motivación y objetivos

El trabajo realizado en esta tesis se ha centrado en la síntesis y caracterización de nanoestructuras formadas por nanopartículas (NPs) bimetálicas que puedan ser utilizadas en distintas aplicaciones tecnológicas.

Las nanopartículas magnéticas presentan estructuras electrónicas y estados superficiales muy diferentes a los del material masivo exhibiendo propiedades fisicoquímicas novedosas que las convierte en excelentes candidatas para la obtención de nanomateriales con aplicaciones tecnológicas. La posibilidad de obtener NPs magnéticas monodispersas, con un buen control del tamaño, de la composición y de su morfología así como la de fabricar 'composites' mediante la combinación de entidades magnéticas con metales nobles con distintas propiedades físicas, ha abierto un nuevo campo de investigación sobre su potencial uso en múltiples aplicaciones tecnológicas.

En particular, los sistemas de NPs basadas en Fe ($\text{FeO}_x\text{-Au}$, Fe-Au , Fe-Pt y $\text{FeO}_x\text{-Pt}$) presentan un gran interés ya que estas partículas son excelentes candidatas para ser utilizadas en múltiples aplicaciones tanto en el campo de la medicina (biosensores, hipertermia, entrega de fármacos o agentes de contraste) como agentes catalizadores así como sistemas para el almacenamiento de datos o como medios de grabación magnética de densidad ultra alta. La síntesis de estos sistemas a partir de rutas químicas tales como la síntesis térmica o de rutas físicas como la pulverización catódica permite un riguroso control de los parámetros envueltos en el proceso y por ende de las propiedades finales de las nanoestructuras obtenidas.

Los objetivos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

1. Optimizar el método de síntesis de NPs bimetálicas de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ a partir del estudio de la influencia de los parámetros de reacción en el tamaño, la morfología y la composición de las nanoestructuras obtenidas.
2. Realizar un estudio que permita relacionar las características de los sistemas obtenidos con sus propiedades ópticas y magnéticas con el fin de que ayude en un futuro a diseñar nanomateriales con la estructura idónea para la aplicación deseada.

Capítulo 1. Introducción

3. Sintetizar NPs de AuFe aleado por la técnica de condensación en gas inerte para complementar el estudio descrito en el punto anterior ya que por métodos químicos no fue posible superar la inmiscibilidad de los elementos Au y Fe.
4. Diseñar nuevas nanoestructuras formadas a partir de la aglomeración controlada de NPs de FePt (clusters de NPs coloidales, CNCs) y estudiar la influencia de los parámetros de reacción en su formación. Caracterizar magnética y estructuralmente los sistemas obtenidos.
5. Estudiar la viabilidad de los clusters de NPs coloidales de FePt para posibles aplicaciones dentro del campo de la biomedicina, como imanes permanentes o como catalizadores en la reacción de reducción de oxígeno.

1.4 Contenidos de esta tesis

El presente trabajo se ha estructurado de la siguiente manera:

- En el segundo capítulo se describen las técnicas que se han utilizado para caracterizar las nanoestructuras sintetizadas en esta tesis. La descripción de cada una de estas técnicas consta principalmente de tres partes:
 - El fundamento físico por el que se rigen.
 - El dispositivo experimental donde se ha llevado a cabo la caracterización.
 - La preparación previa de las muestras sintetizadas de acorde a las exigencias de cada técnica.

Por otra parte, el dispositivo experimental empleado para preparar cada una de las nanoestructuras estudiadas en esta tesis se describe a lo largo los siguientes capítulos.

- En el tercer capítulo se presentan las diferentes nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ obtenidas a partir de rutas químicas mediante descomposición térmica de precursor de Fe y reducción de sales de Au en presencia de agentes surfactantes. A continuación se estudia la importancia de los parámetros de la reacción sobre el

resultados final de las nanoestructuras. Seguidamente, se establece una correlación entre la morfología y el tamaño de estas nanoestructuras y sus propiedades magneto-ópticas. Por último se estudian la influencia de las interacciones entre partículas en sus propiedades magnéticas.

- El cuarto capítulo está dedicado a la fabricación de nanopartículas de AuFe@FeO_x , cuyo núcleo consiste en una aleación de AuFe , preparadas mediante la técnica de condensación en gas inerte. Un estudio detallado de la estructura y composición de estos sistemas de NPs fue llevado a cabo mediante diversas técnicas avanzadas de Microscopia electrónica de transmisión. Las propiedades magnéticas también han sido analizadas. Durante el estudio se ha hecho especial hincapié en el núcleo de AuFe ya que es un sistema inmiscible que no pudo ser obtenido mediante rutas químicas.
- En el quinto capítulo se estudia un nuevo método para la obtención de estructuras, conocidas como clusters de NPs coloidales (CNCs), formadas a partir de la aglomeración controlada de NPs de FePt . La fabricación de CNCs de FePt fue llevada a cabo mediante descomposición térmica de precursor de Fe y reducción de sales de Pt en presencia de agentes surfactantes y para su obtención fue necesario inyectar los precursores a temperaturas muy elevadas. La variación de los parámetros involucrados en la reacción junto con su posterior caracterización magnética y estructural han permitido desarrollar una posible teoría para explicar el proceso de formación de los CNCs de FePt .

Finalmente, se ha estudiado la viabilidad de los CNCs de FePt para tres posibles aplicaciones. En primer lugar, los CNCs fueron transferidos a medio acuoso mediante un proceso de intercambio de ligando donde se demostró su estabilidad coloidal a pH fisiológico presentándose como un potencial candidato para aplicaciones biomédicas. Por otra parte, los CNCs de FePt recubiertos de FeO_x fueron sometidos a un tratamiento térmico induciendo una transformación de una fase química. Dicha transformación conlleva una mejora de las propiedades magnéticas, lo que hace a estos sistemas muy prometedores en formación de nuevos compuestos para la obtención de imanes permanentes. Por último, se ha demostrado que

Capítulo 1. Introducción

los CNCs de FePt con un cierto tamaño de partícula y de agregado muestran una excelente respuesta catalítica en el proceso de reacción para la reducción de oxígeno.

- En el último capítulo se resumen los resultados más significativos obtenidos a lo largo de esta tesis y se proponen varias líneas de investigación para el futuro.

2

Técnicas experimentales de caracterización

2.1 Introducción

En el presente capítulo se describen las técnicas y los equipos que han sido empleados para caracterizar las nanoestructuras estudiadas a lo largo de esta tesis.

La caracterización morfológica y estructural por técnicas de microscopia electrónica ha sido llevada a cabo en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (CNME-UCM) y en el Departamento de Investigación de Materiales Nanoestructurados y Metaestables del Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) de Dresden. El análisis por difracción de rayos X se hizo en el Centro de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid (CAI-UCM). El Análisis Termogravimétrico (TGA) y las espectroscopias Infrarroja (IR) y de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-ES) junto con las medidas de Dispersión Dinámica de la Luz y potencial zeta han sido realizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) mientras que la espectroscopia UV-Vis-NIR se

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

llevó a cabo en las instalaciones del grupo de Electroquímica de Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Por último, la caracterización magnética se desarrolló en el Instituto de Magnetismo Aplicado (IMA-UCM).

2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Fundamento Físico

La Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM o CTEM) es una técnica mediante la cual se obtiene la imagen e información estructural de una muestra lo suficientemente delgada tras ser irradiada con un haz de electrones acelerado. Por ejemplo, en lo que respecta a los materiales nanoestructurados permite obtener información acerca de su morfología, tamaño, estructura cristalina o composición, entre otras.

Una de las mayores ventajas de esta técnica es que proporciona información simultáneamente en el espacio real (modo imagen) y en el espacio recíproco (modo difracción).

Dispositivo experimental

En la Figura 2.1 se muestra de forma esquemática el camino seguido por el haz de electrones en un microscopio electrónico de transmisión. Básicamente, mediante una fuente de emisión termoiónica o emisión de campo se generan electrones que son acelerados con ayuda de una fuente de alta tensión ($\sim 10^2$ kV) y dirigidos a través de la columna del microscopio. Un sistema de tres o cuatro lentes condensadores colima el haz permitiendo además variar la intensidad y la superficie de iluminación de la muestra. El haz atraviesa la muestra, de un espesor convenientemente inferior a 100 nm, donde se genera una distribución de intensidades que mediante un sistema de lentes (una lente objetivo, una intermedia y dos proyectoras) son proyectadas sobre una placa fotográfica o digitalmente a través de una pantalla fluorescente acoplada a una cámara CCD.

La imagen final puede observarse generalmente de dos formas: Imagen en campo claro (BF) y campo oscuro (DF). En el modo de observación BF se coloca un diafragma en el camino del haz de tal forma que la imagen se construye a partir del haz transmitido interceptando todo haz dispersado. En el modo DF, se emplea un filtro circular opaco que evita que el haz directo atraviese la muestra siendo por tanto iluminada por rayos oblicuos. Solo los rayos dispersados (o difractados en el caso de cristales) pasan a través de la lente objetivo dando lugar a una imagen brillante sobre un fondo oscuro. Otra forma de obtener una imagen en DF consiste en inclinar el haz de tal forma que los

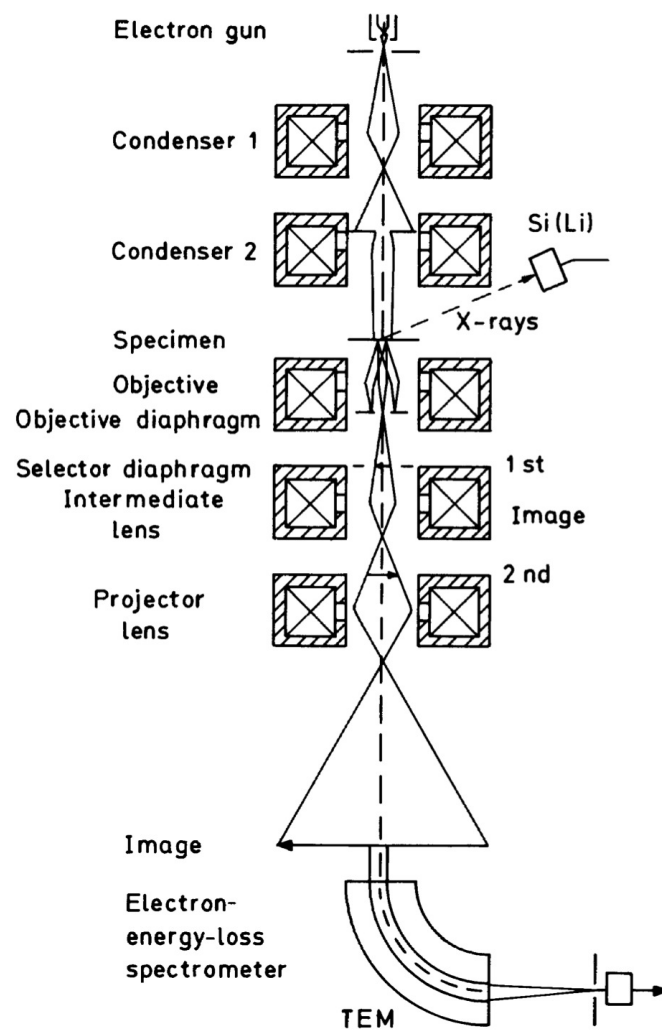


Figura 2.1: Esquema del camino óptico en la columna de un microscopio electrónico de transmisión, TEM, que lleva acoplado dos detectores de EDX y de EELS (Imagen tomada de la referencia [25]).

2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

electrones dispersados viajen paralelos al eje óptico. A este modo se le conoce como modo de oscuro de alto contraste pues evita las aberraciones fuera del eje. Las asimetrías en imágenes en modo BF pueden evitarse si se gira la dirección de inclinación formando un cono virtual de luz. Este mismo efecto puede conseguirse al introducir un diafragma anular en las lentes condensadoras (modo ADF).

Información mas detallada de esta técnica puede encontrarse en las referencias [25, 26].

2.2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)

El funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Transmisión Convencional (CTEM) y de un Microscopio de Alta Resolución (HRTEM) es prácticamente el mismo. No obstante, el HRTEM opera a altos voltajes de aceleración por encima de 100 kV (generalmente entre 200-400 kV), lo que permite concentrar mas el haz y obtener imágenes con mayor resolución.

2.2.1.1 Corrección de la aberración

En un microscopio HRTEM la resolución de la imagen final obtenida viene limitada por la aberración en el sistema de lentes principales. No obstante, la aberración puede corregirse por métodos directos e indirectos [27]. Los métodos directos involucran la inserción de elementos multipolares debajo de las lentes objetivo permitiendo corregir la aberración esférica positiva. La función de estas lentes multipolares consiste en generar un coeficiente de aberración similar al inherente a las lentes objetivo pero de signo contrario implicando así su cancelación [28]. Por otra parte en los métodos indirectos se emplea una función de correlación de fase para determinar con elevada precisión los diferentes focos de las imágenes vecinas formadas. El 'foco absoluto' y el astigmatismo son posteriormente medidos a partir de la función de onda de la imagen restaurada de una imagen de referencia empleando una función de índice de contraste de fase (PCI) [29].

La corrección de la aberración esférica ha permitido aumentar la resolución espacial de los HRTEM de 0,15 - 0,20 nm hasta resoluciones superiores a 0,03 nm en la actualidad.

2.2.2 Espectroscopia

Si el HRTEM es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de nanoestructuras no es solo porque permite obtener imágenes de alta resolución sino porque además ofrece la posibilidad de acoplar pequeños detectores electrónicos que permiten estudiar tanto la morfología como la estructura o composición con una resolución espacial del orden de angstroms.

2.2.2.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS)

La espectroscopia de Rayos X es una técnica se utiliza para análisis elemental de manera cuantitativa y cualitativa.

Cuando un electrón procedente del haz incidente llega a la muestra, éste puede interaccionar con un electrón local de los orbitales internos y consecuentemente expulsarlo del átomo. El electrón expulsado genera un hueco (estado ionizado) que es inmediatamente ocupado por un electrón de las capas externas liberando energía en el proceso. Para volver al equilibrio o bien el átomo expulsa un electrón de la capa externa (electrones Auger) o bien emite un fotón de rayos X. La energía de los fotones emitidos depende tanto del peso atómico del elemento del que provienen (Fe, Au, Pt, O) como de la transición de la que se producen ($L \rightarrow K$, $M \rightarrow L$).

Por lo tanto, esta técnica permite conocer los elementos que forman una muestra así como su composición relativa.

Los detectores de la energía dispersada generalmente están formados por silicio dopado con Li, Si (Li) o de germanio puro (véase Figura 2.1).

2.2.2.2 Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

La Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS) es una técnica que se utiliza para analizar los electrones que tras interaccionar con una muestra han perdido energía tras ser dispersados.

EELS proporciona información elemental a partir de los bordes de pérdidas de energía característicos correspondientes a excitaciones de las capas internas en los primeros estados desocupados disponibles. La estructura fina de dichos bordes provee información de la densidad de estados en la vecindad de las especies excitadas. Gran parte de la

2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

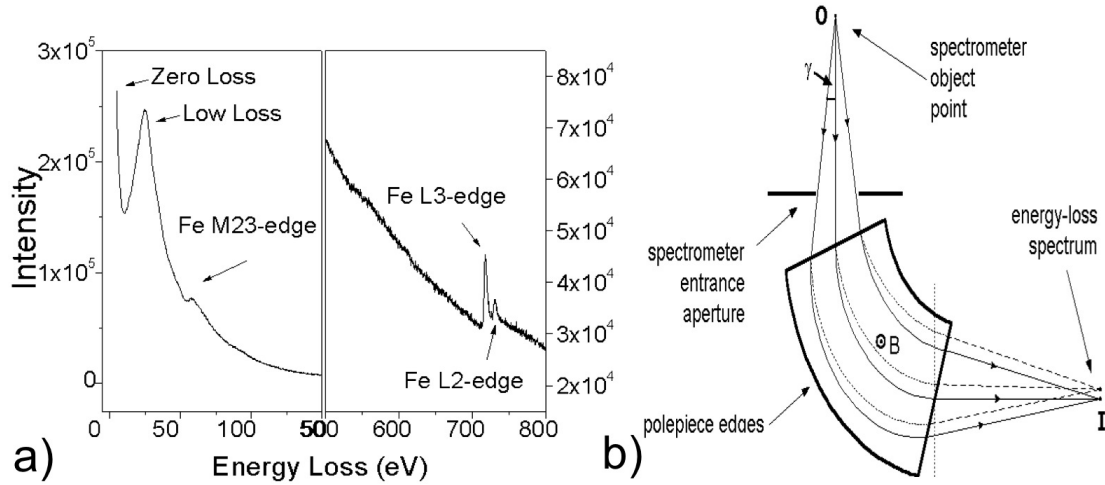


Figura 2.2: (a) Espectro EELS en las regiones de baja y alta pérdida de energía de una NP de AuFe (b) Esquema de un prisma magnético de un detector de EELS (la línea continua representa los electrones que no han perdido energía mientras que la punteada aquellos que han sufrido dispersión inelástica al atravesar la muestra).

información espectral obtenida a partir de EELS es similar a la obtenida a partir de espectroscopia de absorción de Rayos X (XAS) pero con la ventaja de que la primera permite obtener mayor resolución espacial. Debido a que EELS puede combinarse con la obtención imágenes TEM, con EDXS y con XAS en un solo equipo, el (HR)TEM se ha convertido en una herramienta muy poderosa para el estudio de las propiedades físico-químicas de los nanomateriales.

El espectro EELS se puede dividir principalmente en dos regiones: de baja (<100 eV) y de alta (>100 eV) pérdida de energía.

En la primera región se pueden distinguir tres picos:

- Pico de pérdida cero (ZLP) cuya máximo se registra a 0 eV y representa a los electrones que no han sufrido dispersión inelástica al atravesar la muestra. Este pico suele ser el más intenso y su intensidad es mayor cuanto más delgada es la muestra. Su anchura, de entre 0,2-2 eV, refleja la distribución de la energía electrónica de la fuente.
- Pico de baja pérdida (LLP) que generalmente aparece entre 20-50 eV y que está relacionado con las oscilaciones plasmónicas inducidas por interacciones inelásticas de los electrones con la muestra y con las transiciones inter-banda.

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

- El tercer pico, generalmente comprendido entre 50-100 eV proporciona información sobre la dispersión inelástica de los electrones de las capas internas como, por ejemplo, pérdida de energía en los borde M23 del Fe (Figura 2.2a)).

Otros bordes de ionización ocurren en la región de alta pérdida de energía donde las interacciones con los electrones se dan con las capas mas internas (K y L). Al igual que en el rango de energía de pérdida de 50-100 eV (borde M), la ionización se registra a valores de energía de pérdida que son características de cada elemento.

La forma más simple de un sistema de detección de pérdida de energía consiste en un TEM equipado con un prisma magnético ubicado justo debajo de la cámara de visualización de la imagen (véase zona inferior de la Figura 2.1). Al levantar 90° la pantalla del TEM donde el usuario generalmente ve la reconstrucción de la imagen proyectada de la muestra, los electrones son capaces de entrar en el espectrómetro donde son dispersados de acuerdo con su energía cinética, que no es más que la diferencia entre la energía del haz incidente y la de pérdida por choques inelásticos de los electrones del haz en el seno de muestra. El punto objeto del espectrómetro señala el punto donde se cruzan los haces justo por debajo de las lentes proyectoras (Figura 2.2b)). La apertura de entrada del espectrómetro, típicamente con un diámetro comprendido entre 1-5 mm, es la que se encarga de seleccionar el ángulo de los haces entrantes y por ende de ajustar la resolución de energía.

Información más detallada de esta técnica puede encontrarse en la referencia [30]

2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión en modo Barrido (STEM)

Como hemos visto hasta ahora, en un microscopio convencional TEM el haz de electrones acelerado atraviesa la muestra y a partir de la señal recogida se construye una imagen que finalmente es proyectada en una pantalla. Sin embargo, en el modo STEM se obtiene una imagen de transmisión mediante una sonda electrónica de barrido. En este caso la muestra no se analiza de manera simultánea sino que una sonda va barriendo punto por punto un determinado área (principio de operación de un microscopio electrónico de barrido, SEM) donde la señal transmitida es recogida por unos detectores que cubren diferentes rangos angulares y que van reconstruyendo la imagen.

2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Cuando se opera en el modo STEM, generalmente se emplea un detector anular de campo oscuro de alto ángulo para recoger la señal (HAADF). Este detector es similar al detector ADF descrito anteriormente solo que el diámetro tanto del anillo como del agujero es mucho mayor. Esto hace que detector solo recoja los electrones dispersados con un ángulo mayor procedentes de dispersión incoherente de Rutherford y donde el contraste de la señal es proporcional al cuadrado del número atómico (Z^2). Por tanto, se dice que este detector se emplea para obtener imágenes de *contraste Z*.

Está técnica es extremadamente útil en el campo de la microscopia electrónica no solo porque permite barrer cualquier región de la muestra con resolución atómica [31] sino que además permite que la señal del haz además de ser recogida con el detector HAADF, pueda ser detectada por diferentes espectrómetros (EELS o EDXS). La combinación de varias técnicas permite obtener un mapa completo de los elementos de la muestra detectando variaciones en la composición a nivel local así como alteraciones en su estructura o diferentes estados de oxidación y las subsecuentes propiedades que poseen las nanoestructuras analizadas [32].

Preparación de las muestras

Todas las muestras sintetizadas en esta tesis fueron depositadas sobre rejillas de cobre cubiertas de una fina película de carbono amorfo.

Las nanopartículas de AuFe sintetizadas por el método de condensación de gas inerte fueron depositadas directamente sobre dichas rejillas durante el proceso de fabricación. En este caso, las rejillas de cobre fueron introducidas en la cámara de crecimiento del sputtering y situadas en la trayectoria del haz. Mediante el tiempo de deposición fue posible controlar la cantidad de material depositado en la rejilla a analizar.

Por otra parte, las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y FePt sintetizadas por rutas químicas fueron depositadas a partir de una disolución líquida. Para ello, con ayuda de una pipeta pasteur se extrajo una gota convenientemente diluida de las nanoestructuras dispersas en hexano y se dejó secar durante varios minutos para la evaporación del disolvente.

El tamaño, la estructura y la composición de las partículas de AuFe sintetizadas por el método de condensación de gas inerte fueron investigados de manera preliminar

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

mediante un microscopio HRTEM (FEI Tecnai T 20 operando a 200 kV con cátodo de LaB₆) equipado con un espectrómetro EDXS. Además, la nanoestructura fue investigada en mayor profundidad con un microscopio HRTEM de aberración corregida (FEI Titan3 80-300 operando un 300 kV) que lleva incorporados dos espectrómetros de EDXS y de EELS. Los estudios de STEM también fueron llevados a cabo en este microscopio.

Sin embargo, el estudio de estas nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y FePt sintetizadas por rutas químicas por esta técnica se llevo a cabo en un microscopio HRTEM (JEOL JEM-3000F operando a 300 kV) equipado con un espectrómetro EDXS.

2.3 Difracción de Rayos X

Fundamento físico

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que permite obtener información detallada de la estructura cristalina de un material. Mediante esta técnica se puede determinar la distancia entre columnas de átomos, la orientación e identificación de fases cristalinas o incluso el tamaño y la tensión de distintas regiones nanocristalinas.

Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda determinada incide sobre los átomos de un material, estos dispersan la radiación en todas las direcciones. Los rayos dispersados, de igual longitud de onda que la incidente, por átomos colindantes interfieren entre ellos de forma constructiva y destructiva dando lugar al fenómeno de difracción. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda λ . A esto se le conoce como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}, \quad (2.1)$$

donde d_{hkl} es la distancia entre planos de la familia hkl y θ_{hkl} es el ángulo entre la radiación incidente y dicha familia de planos (Figura 2.3).

Por otra parte, la distancia interplanar, en un sistema cúbico, se relaciona con el parámetro de red a de la siguiente manera:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.2)$$

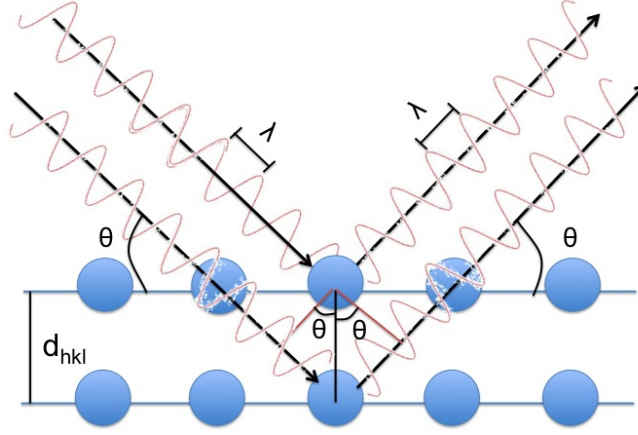


Figura 2.3: Fenómeno de difracción de Rayos X en 2 planos cristalinos paralelos.

Las direcciones a las que un haz de longitud de onda λ dada es difractado dependen tanto del parámetro de red, a , como del sistema cristalino al que corresponde el cristal por lo que las direcciones de difracción vendrán determinadas mediante la forma y tamaño de la celda unidad. Por ejemplo, en un cristal con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) solo se observarán reflexiones cristalinas cuando se cumpla la relación $(h + k + l) = n$, donde n es un número par, mientras que para un cristal con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) los índices (h, k, l) deberán ser o todos pares o todos impares.

La intensidad de las reflexiones es dependiente de cada estructura y viene determinada por factores como el factor de estructura o el factor de absorción. Otra característica importante es la anchura de los picos de difracción pues proporciona información útil acerca del tamaño del cristal, D , donde, en ausencia de tensiones inhomogéneas, éste se puede determinar a partir de la ecuación de Scherrer-Debye [33]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda incidente, β es la anchura a media altura (FWHM) del pico de mayor intensidad, θ el ángulo entre el rayo incidente y el plano de dispersión y

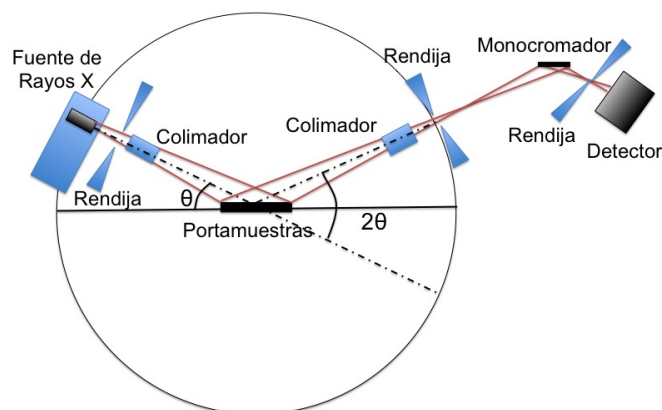


Figura 2.4: Geometría de un difractómetro con óptica Bragg-Brentano en configuración θ - 2θ .

K es la constante de Scherrer cuyo valor típico es 0,9.

Dispositivo experimental

En esencia, un difractómetro de rayos X como el que podemos ver en la Figura 2.4 consta de una fuente emisora de rayos X, un portamuestras móvil con ángulo variable, y un contador de radiación X asociado al portamuestras. La fuente de radiación emite un haz divergente que atraviesa una rendija primaria. Después, un monocromador selecciona la radiación deseada y se hace incidir con un ángulo θ sobre la muestra policristalina (normalmente plana y en forma de polvo). El rayo difractado sale de la muestra con un ángulo 2θ respecto del ángulo incidente y atraviesa un segundo colimador y pasa a través de otra rendija para llegar a un segundo monocromador donde rebota y pasa por una última rendija para finalmente ser recogido por el detector.

Preparación de las muestras

Está técnica ha sido utilizada para investigar las fases presentes, la estructura cristalina y el tamaño del grano tanto de las nanoestructuras formadas por NPs bimetálicas de Au-Fe₃O₄ como de los nanoclusters formados por NPs de FePt. Las muestras fueron homogéneamente depositadas en forma de polvo ocupando un área de aproximadamente 0,5 x 1,5 cm² sobre un portamuestras de cuarzo.

2.4 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

En este trabajo se ha utilizado un difractómetro Multi-propósito PANalytical modelo X'Pert MPD equipado con tubo de rayos X de Cu ($\lambda = 0,15418$ nm) y dos goniómetros en configuración vertical θ - 2θ , con óptica Bragg-Brentano (rendijas fijas, monocromador secundario curvo y detector proporcional sellado de Xenón). La plataforma portamuestras del goniómetro (modelo PW3050) empleado en este trabajo consiste un dispositivo de rotación de muestras (*spinner*) asociado a un cambiador automático de muestras de 21 posiciones.

Las condiciones de operación del equipo fueron de 45 kV y 40 mA donde el análisis fue llevado a cabo en el recorrido de $2\theta = 20$ - 110 °C con un paso de $2\theta = 0,01$ a 2 s/paso.

2.4 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Fundamento físico

El análisis térmico gravimétrico (TGA) es una técnica que permite detectar cambios extremadamente pequeños en el peso de un material en función de la temperatura de calentamiento bajo una atmósfera controlada de aire, oxígeno, atmósfera inerte o incluso vacío. En algunos casos esta técnica puede usarse en conjunción con un espectrómetro de masas RGA (análisis de gases residuales) para identificar y medir vapores generados durante el análisis.

Mediante esta técnica puede analizarse cualquier tipo de material ya sea cerámico, plástico, vidrio o metálico entre otros. Esta técnica resulta ser útil para averiguar la cantidad de agua presente en una muestra, la pureza de los minerales, recubrimientos orgánicos en partículas o el estado en el que se encuentran e incluso permite estimar la temperatura de Curie en materiales magnéticos observando a partir de que temperatura un imán colocado junto a la muestra deja de sentirse atraído [34].

Dispositivo experimental

Para realizar una medida TGA se coloca un portamuestras (generalmente de un material cerámico o metálico), cuya temperatura de fusión este por encima de la temperatura del análisis, sobre una balanza de precision. El portamuestras se introduce en un horno y es

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

calentado (y en algunas ocasiones enfriado) durante el experimento. El equipo posee un circuito abierto que permite hacer pasar un flujo continuo de gas sobre la muestra para realizar tratamientos de forma controlada. La masa de la muestra se monitoriza de forma continua por lo que permite estudiar cambios con la temperatura en todo momento.

Preparación de las muestras

Para realizar los estudios de TGA se ha utilizado un equipo de análisis térmico simultáneo ATD/DSC/TG model Q600 TA Instruments que opera en un rango de temperaturas que va desde RT hasta 1000 °C que detecta cambios en peso de 0,001 %.

Para el estudio de las muestras se prepararon 10 mg de NPs en polvo sobre un portamuestras de platino. Los tratamientos fueron llevados a cabo en un rango de temperaturas de 25 - 800 °C a un ritmo de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 100 ml/min.

Esta técnica fue empleada para estimar la concentración de surfactante presente en las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄.

2.5 Espectroscopia UV-Vis-NIR

Fundamento físico

La espectroscopia de luz Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), cuyo rango de longitudes de onda se encuentra comprendido aproximadamente entre 200-1100 nm, es una técnica de caracterización que permite medir la atenuación de un haz de luz al pasar a través de una muestra o al ser reflejada en su superficie. La radiación absorbida por una molécula en esta región del espectro da lugar a transiciones electrónicas.

Cuando varios átomos se combinan para formar una molécula, sus orbitales atómicos se hibridan dando lugar a orbitales moleculares (σ , π , n , σ^* y π^*) que pueden ser ocupados por electrones de diferentes niveles de energía [35]. De hecho, cuando una molécula absorbe energía, un electrón salta de un orbital molecular ocupado (nivel fundamental) a uno desocupado (nivel excitado) de mayor energía potencial. Los estados ocupados de menor energía se conocen como orbitales enlazantes (σ y π), estos últimos

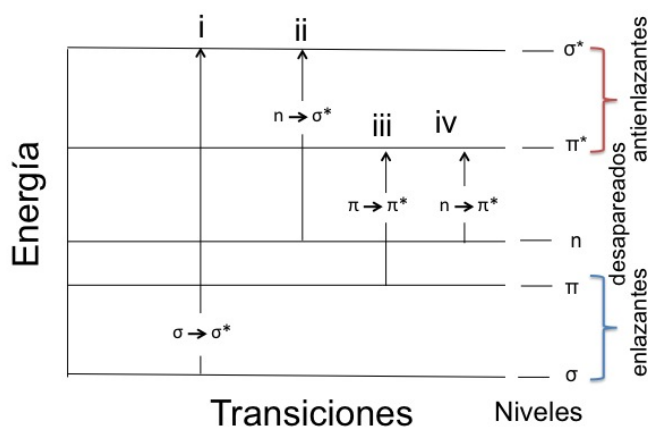


Figura 2.5: Transiciones electrónicas en la espectroscopia UV-VIs.

con una energía ligeramente inferior a los pares de electrones desapareados (n). Mientras que los de mayor energía son los antienlazantes (σ^* y π^*). Las 4 transiciones electrónicas se representan en la Figura 2.5. Mientras que las transiciones (i), (ii) y (iii) se producen a energías elevadas (luz UV), la transición (iv) $n \rightarrow \pi^*$ requiere de menor energía por lo que la luz visible es suficiente para inducir dicha transición.

Mediante el espectrómetro UV-Vis es posible registrar las longitudes de onda donde se produce la absorción por lo que permite determinar el entorno de coordinación de iones de metales de transición, identificar los grupos funcionales de moléculas o incluso cuantificar la concentración de proteínas o ácidos nucleicos ya que existe una relación directa entre el número de moléculas presentes y la absorción.

Absorción óptica en nanopartículas

Esta técnica resulta ser particularmente útil ya que las nanoestructuras, especialmente aquellas que contienen metales nobles, presentan un pico de absorción óptica en el rango del UV-Vis-NIR. Este fenómeno se produce a partir de la interacción de la onda electromagnética incidente con los electrones de conducción del metal. Los electrones oscilan colectivamente a una frecuencia de resonancia relativa a la red positiva de iones mediante una fuente de campo eléctrico. A esta frecuencia de resonancia, la luz incidente es absorbida por la nanoestructura dando lugar a una banda de absorción que se conoce como banda de resonancia de plasmones de superficie (SPR) [36]. La

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

intensidad de esta banda puede ser cuantificada para cada longitud de onda por medio de un espectrofotómetro. Por tanto, la posición e intensidad de el pico de absorción proporciona información útil del entorno dieléctrico local del material medido que viene determinado por la composición, el tamaño o la estructura del mismo.

Dispositivo experimental

En un espectrofotómetro la radiación electromagnética pasa a través de una sección de 1 cm^2 de la muestra. Dicha radiación barre la región UV-Vis-NIR del espectro a una velocidad generalmente entorno a 50 m/s. Simultáneamente, radiación de la misma frecuencia e intensidad pasa a través de una muestra de referencia. Automáticamente después, las fotocélulas detectan la radiación transmitida y el espectrofotómetro registra la absorción proveniente de la diferencia entre ambas señales recolectadas. En la Figura 2.6 se muestra el esquema de un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR similar al empleado en este trabajo [37].

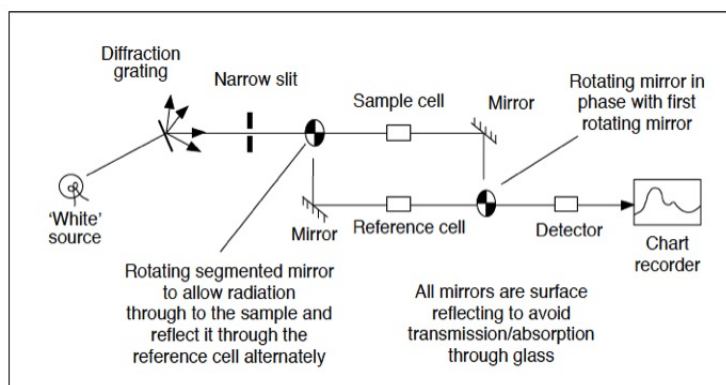


Figura 2.6: Diagrama de operación de una espectrofotómetro UV-Vis-NIR. Imagen tomada de la referencia [37].

Preparación de las muestras

A fin de evitar saturar el detector durante la medida y considerando que únicamente se requiere un pequeño número de moléculas absorbentes, las muestras caracterizadas fueron preparadas en disoluciones diluidas. Para ello, las muestras se diluyeron en hexano no solo porque mantenían las NPs dispersas y coloidalmente estables sino porque que

2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

además este compuesto registra su pico de absorción óptica en la región ultravioleta del espectro. Por el mismo motivo, las disoluciones fueron depositadas en cubetas de cristal pirex ya estas absorben la luz alrededor de 280 nm no interfiriendo por tanto en el resultado de la medida.

Esta técnica fue utilizada para medir la absorción óptica de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ químicamente sintetizadas en este trabajo. Para ello, se empleo un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 35 barriendo a una velocidad de 70 nm/s en un rango comprendido entre 400-800 nm/s, es decir, en el rango del visible-infrarrojo cercano (Vis-NIR) del espectro.

2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Fundamento físico

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al hacer pasar luz infrarroja a través de una muestra y determinar que fracción de la radiación incidente a una energía determinada se absorbe. La energía a la cual aparece un determinado pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de una determinada región de una molécula de la muestra.

El único requisito que debe cumplir una molécula para que muestra absorción infrarroja es que su momento dipolar eléctrico debe cambiar durante la vibración. El momento dipolar de dicha molécula cambia cuando un enlace se contrae o se expande. Cuanto mayor sea el cambio, mas intensa será la banda de absorción.

Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia deben ser entendidas en términos de cambios en momentos dipolares asociados con movimientos vibratorios y de rotación. Las vibraciones pueden implicar tanto una variación en la longitud del enlace (stretching o estiramiento) como una cambio en el ángulo del mismo (bending o flexión). Algunos enlaces pueden estirarse en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento antisimétrico). Estos modos están representados en el dibujo de la Figura 2.7 junto con los distintos modos de flexión. Para entender los modos de flexión dibujados

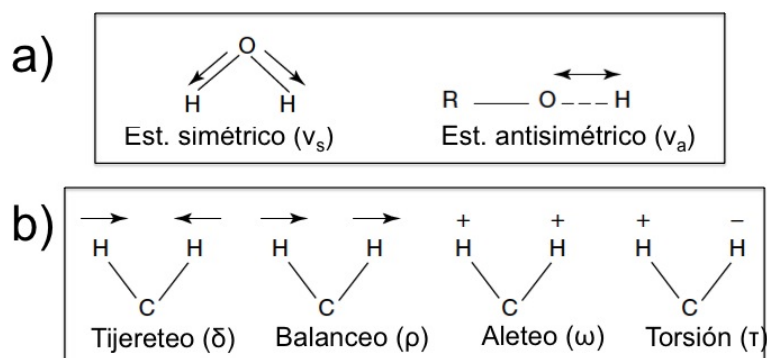


Figura 2.7: Distintos modos de vibración en moléculas de los tipos (a) estiramiento y (b) flexión.

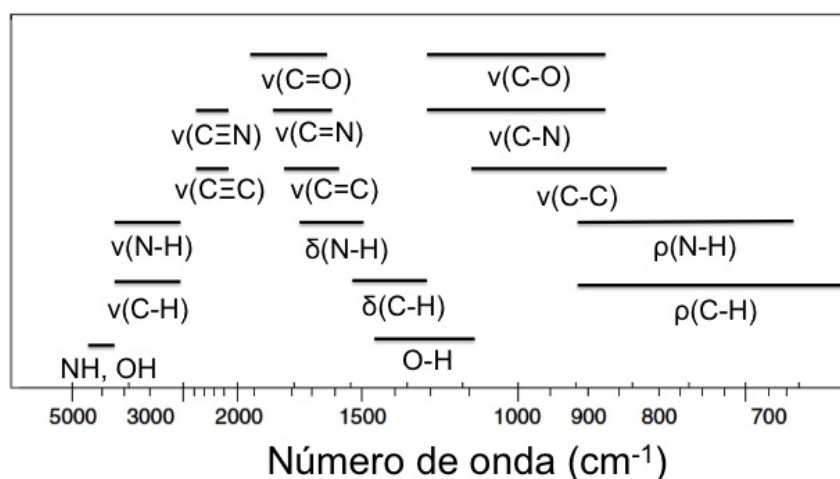


Figura 2.8: Tabla de correlación para la banda del infrarrojo de polímeros.

en el ejemplo (Figura 2.7b)), se debe considerar que la molécula está siendo cortada por un plano a través de los átomos de hidrógeno y de carbono. En los movimientos de tijereteo y de balanceo, los hidrógenos se mueven en la misma dirección y en direcciones opuestas en este plano respectivamente mientras que en los de aleteo y torsión lo hacen de forma perpendicular al plano [38].

La espectroscopia infrarroja se usa generalmente para identificar enlaces puesto que los distintos grupos funcionales dan lugar a unas bandas características que pueden ser identificadas en términos de su intensidad y posición en el espectro. La posición de los enlaces que describen los polímeros se recogen en la tabla de correlación de la Figura

2.6 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)



Figura 2.9: Componentes básicos de un espectrómetro FTIR.

2.8.

Dispositivo experimental

En esencia, se hace pasar radiación de una fuente a través de un interferómetro. El interferómetro emplea un divisor de haz (*'beamsplitter'*) que divide la señal entrante en dos haces. Uno se refleja en un espejo plano de posición fija mientras que el otro lo hace en un espejo plano que se aleja perpendicular al haz en un rango de distancia de unos pocos milímetros. Ambos haces rebotan y se recombinan de nuevo al volver al divisor de haz. Debido a la diferencia de caminos seguidos se produce una señal, conocida como interferograma, que proporciona información simultánea de cada frecuencia infrarroja proveniente de la fuente. Después, la señal atraviesa la muestra y es recolectada mediante un detector.

A continuación la señal es amplificada donde la componente de alta frecuencia es eliminada mediante un sistema de filtros. Finalmente, los datos analógicos son convertidos a una señal digital y enviado a un ordenador donde se les aplicará la Transformada de Fourier obteniendo al fin la banda de absorción característica de la muestra. El dispositivo experimental se resume de forma esquemática en la Figura 2.9

Preparación de las muestras

Para poder analizar las muestras, se elaboraron pastillas de KBr junto con 4 % en peso de la muestra en polvo. compactadas mediante una prensa hidráulica.

Para la obtención de los diferentes espectros IR se ha empleado un espectrómetro FT-IR Bruker IFS 66V-S donde se ha medido la absorción en un rango de 7000-500 cm^{-1} . Los componentes básicos del espectrofotómetro FT-IR se muestran de forma esquematizada en la Figura 2.9.

Esta técnica fue empleada para estudiar el tipo de enlace formado en la superficie de las nanopartículas que forman los nanoclusters de FePt con los surfactantes presentes en la muestra.

2.7 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-ES)

Fundamento físico

La Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-ES) es una técnica que permite determinar trazas de elementos de forma cuantitativa a partir de muestras en disolución acuosa. Esta técnica se basa en la emisión espontánea de fotones a partir de átomos e iones que han sido previamente excitados en interior de un plasma de argón [39].

Dispositivo experimental

Para que el análisis se lleve a cabo, las muestras han de encontrarse en forma líquida o gaseosa. Si no, se debe realizar un ataque químico de la muestra sólida de tal forma que sus iones pasen a formar parte de una disolución acuosa. En la Figura 2.10 se muestra el esquema de operación de un espectrómetro de ICP-ES. La disolución a analizar se transporta mediante una bomba peristáltica hacia un nebulizador donde se transforma en un aerosol. Mientras que la mayor parte de la muestra se evacua mediante un sistema de drenaje, el resto es transportado hacia el plasma. Este plasma de acoplamiento inductivo (ICP) alcanza temperatura de 10.000 K, por lo que los átomos presentes en la muestra son ionizados o excitados. Estos iones o átomos excitados se relajan y regresan a su estado fundamental emitiendo un fotón. Dichos fotones poseen longitudes de ondas característica de cada elemento. Por lo tanto, atravesarán un sistema óptico formado por una red de difracción que se encargará de su separación para su posterior identificación. El número total de fotones recolectados es directamente proporcional a la concentración de cada uno de los elementos analizados en la muestra.

Preparación de las muestras

Para el proceso de digestión de las muestras, las NPs fueron añadidas en forma de polvo junto con 5 ml de agua a un matraz aforado de 30 ml de capacidad. A esta disolución se le añadieron unas gotas de ácido clorhídrico y ácido nítrico a fin de que los elementos metálicos pasen a estar en forma de iones libres. La disolución fue sonicada durante

2.7 Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-ES)

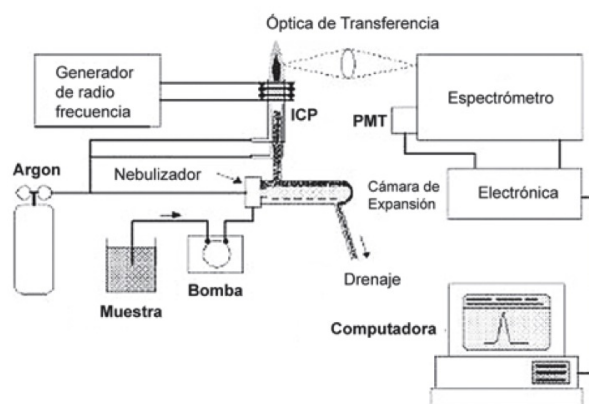


Figura 2.10: Diagrama de operación de una espectrómetro de ICP-ES. Figura tomada de la referencia [40].

horas para completar el proceso de digestión y finalmente las disoluciones fueron diluidas con agua hasta enrasar a los 30 ml de capacidad del matraz.

Esta técnica fue utilizada para medir la concentración atómica relativa entre los elementos Au y Fe en las nanoestructuras bimetálicas formadas por nanopartículas de Au-Fe₃O₄. Para ello se empleó un espectrómetro Perkin Elmer Optima 2100DV que utiliza un plasma de argón para excitar los átomos.

2.8 Dispersión Dinámica de la Luz (DLS)

Fundamento físico

La dispersión dinámica de la luz (DLS) también conocida como espectroscopia de correlación de fotones es una técnica que permite medir el movimiento Browniano relacionado con el tamaño de las partículas [41]. El movimiento Browniano es un movimiento aleatorio de partículas causado por el bombardeo que sufren las moléculas de disolvente que las rodean. Generalmente, el DLS se emplea para estimar el tamaño de las partículas que se encuentran suspendidas en un líquido formando coloides estables.

El tamaño de una partícula se calcula a partir del coeficiente de difusión translacional por medio de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}, \quad (2.4)$$

donde $d(H)$ es el diámetro hidrodinámico, D el coeficiente de difusión translacional, k_B la constante de Boltzmann y T y η la temperatura y la viscosidad del medio en el que se encuentran.

El tamaño obtenido por esta técnica no corresponde al tamaño real de una partícula sino que representa el tamaño de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión translacional que una partícula esférica. Por tanto, el valor del diámetro hidrodinámico proporciona información de una partícula o grupo de partículas junto con todo aquello que las rodea y que se mueven dentro del líquido como una única entidad [41].

El coeficiente de difusión translacional no solo va a depender de tamaño de la partícula sino también de su estructura así como de la concentración y del tipo de iones presentes en el medio.

Dispositivo experimental

La configuración típica de un dispositivo Zetasizer Nano para la obtención del valor del tamaño hidrodinámico puede verse en la Figura 2.11. Mediante un láser se genera un haz de luz que atraviesa la muestra en disolución. Para concentraciones diluidas, la mayor parte del haz atraviesa la muestra. Sin embargo, parte del haz es dispersado en

2.8 Dispersión Dinámica de la Luz (DLS)

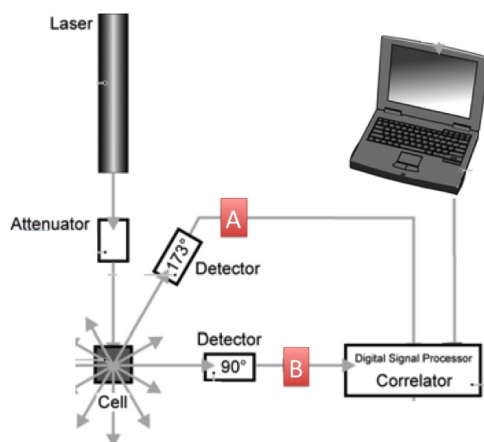


Figura 2.11: Configuración óptica del equipo Zetasizer Nano para las mediciones por dispersión de luz dinámica extraído de [41].

toda las direcciones. Para medir la luz dispersada, se coloca un detector a 173° (o a 90° dependiendo de la configuración del equipo de medida empleado).

Para evitar saturar el detector, se coloca un atenuador en el camino del haz el cual permite controlar la luz que le llega a la muestra en función de la señal recogida. En caso de muestras muy diluidas, el atenuador dejaría pasar toda la luz.

La señal recogida por el detector pasa a través de un procesador de señales o correlador. Éste se encarga de comparar la intensidad dispersada a intervalos sucesivos de tiempo para recalibrar la señal de entrada. Esta información finalmente es procesada por un ordenador que se encargará de proveer los datos pertinentes.

La distribución de tamaños obtenida se representa en función de la intensidad de la luz dispersada y muestra picos asociados a los distintos rangos de tamaños de partícula. La distribución puede reconvertirse a una distribución de volumen o si se desea, también puede representarse en función del número de partículas. Estas tres representaciones pueden variar de forma considerable especialmente cuando hay varios grupos de diferentes tamaños discernibles [41].

Preparación de las muestras

Las medidas del radio hidrodinámico fueron realizadas sobre suspensiones coloidales estables de nanopartículas con concentraciones aproximadas de entre 0,25 y 1 mM. Para

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

las mediciones, las suspensiones fueron depositadas sobre cubetas comerciales de cuarzo rectangulares de $1 \times 1 \times 12 \text{ cm}^3$ de capacidad.

Las datos obtenidos fueron adquiridos en el modo volumen.

Esta técnica fue empleada para medir el diámetro hidrodinámico de los nanoclusters de FePt dispersos tanto en hexano como en acuosos agua para estudiar su estado de agregación. Dichas medidas fueron llevadas a cabo un equipo Malvern ZETASIZER NANO-ZS ZEN3600.

2.9 Potencial zeta

Fundamento físico

El potencial zeta es una propiedad física que determina el grado de estabilidad de un sistema de partículas en suspensión. Estas partículas, en determinadas circunstancias, pueden adherirse a otras y formar agregados que por el peso de la gravedad se sedimentan al fondo de la solución en la que se encontraban dispersas. La teoría DVLO (nombrado así por la inicial del nombre de sus autores; Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal viene determinado por la suma de las fuerzas atractivas (ej. fuerzas de Van der Waals) o repulsivas (ej. fuerzas electrostáticas) que existen entre partículas a medida que se aproximan unas a otras debido al movimiento Browniano al que están sometidas [42]. Para mantener la estabilidad, las fuerzas repulsivas entre partículas deben ser las dominantes y esto suele conseguirse mediante dos mecanismos: Repulsión estérica (adsorción de polímeros que alejan unas partículas de otras) y repulsión electrostática.

Alrededor de toda partícula cargada se forma una capa con carga de signo opuesto al de su carga superficial que a su vez afecta a la distribución de iones del medio que la rodea formando así otra capa menos firme de cargas de signo opuesto. A la primera capa se le conoce como capa Stern mientras que a la capa exterior, que se encuentra menos definida, se le llama comúnmente capa difusa (Figura 2.12a)). La hipotética línea que separa la capa difusa y el resto de cargas del dispersante, lleva asociado un potencial que se conoce como potencial zeta. Se considera que un sistema de partículas es estable cuando este potencial es mayor que $\pm 30 \text{ mV}$ [41].

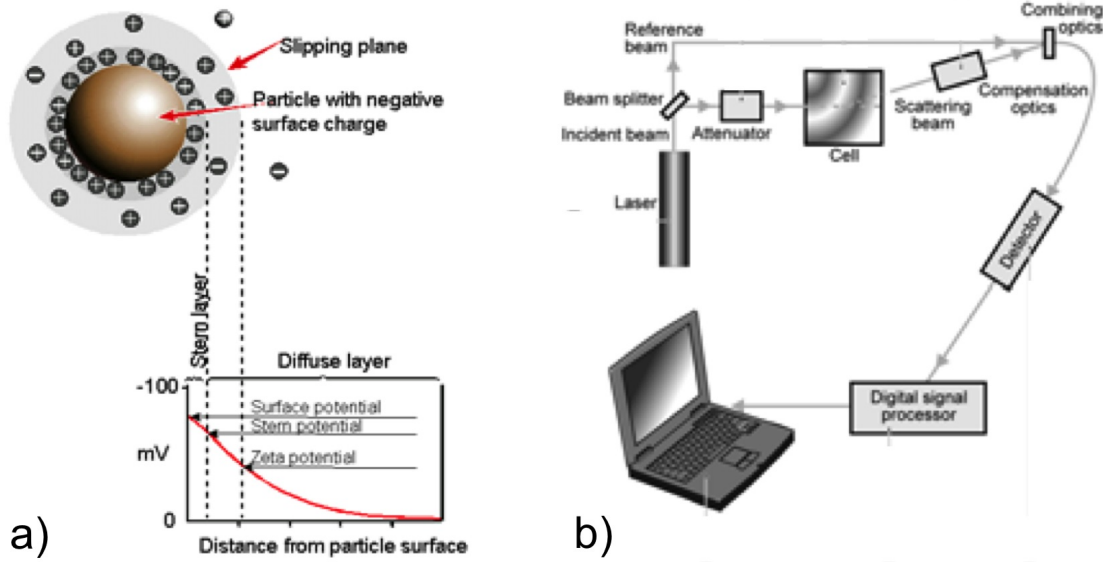


Figura 2.12: (a) Esquema representativo del potencial zeta. (b) Configuración óptica del equipo Zetasizer Nano para las mediciones del potencial zeta extraído de [41].

Un consecuencia importante de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas es que interaccionan en presencia de un campo eléctrico. A estas interacciones se les conoce generalmente como efectos electrocinéticos. Estos efectos pueden clasificarse en función del modo empleado para inducir el movimiento de cargas. Al que ocupa lugar en este trabajo se conoce como electroforesis [41].

La electroforesis es una técnica que permite separar las partículas en función de su movilidad como respuesta a la presencia de un campo eléctrico aplicado. Éstas se mueven a velocidad constante cuando se alcanza el equilibrio entre las fuerzas atractivas (campo eléctrico) y las que se oponen a su movimiento (viscosidad). Por tanto, la velocidad de una partícula en términos de campo se conoce como movilidad electroforética. El potencial zeta se relaciona con la movilidad mediante la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2\epsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta}, \quad (2.5)$$

donde U_E es la movilidad electroforética, ζ el potencial zeta, ϵ la constante dieléctrica del medio, η la viscosidad y $f(\kappa a)$ una función que tomará valores de 1 o 1.5 dependiendo

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

del tamaño de las NPs o la concentración de los electrolitos.

La esencia de un sistema de medición de electroforesis clásico consiste en una celda capilar con electrodos a los que se les aplica un potencial. Las partículas se mueven hacia cada electrodo y su velocidad es medida expresándose como unidades de campo eléctrico y movilidad. Para medir la movilidad el equipo Zetasizer Nano series combina la velocimetría de láser Doppler (LDV) con técnicas que permiten medir la luz dispersada por una partícula mediante comparación de fases (PALS) [41].

Dispositivo experimental

En la Figura 2.12b) se puede ver la configuración seguida para medir el potencial zeta de un sistema de partículas en suspensión. Mediante un láser se genera un haz de luz que es dividido en dos mediante un divisor de haz (*'beamsplitter'*). El haz transmitido se toma como señal de referencia mientras que el reflejado pasa a través del centro de la muestra en suspensión que se encuentra contenida en una celda capilar electroforética. Al atravesar la muestra, el haz se refracta 13° y se recoge mediante un detector. Cuando se le aplica un campo eléctrico a la celda, las partículas comienzan a moverse provocando que la intensidad de la luz detectada fluctúe con una frecuencia proporcional a la velocidad de las partículas. Dicha información pasara a través de un procesador de señales donde finalmente los datos serán recogidos y analizados en un ordenador.

Preparación de las muestras

Para medir el potencial zeta las nanopartículas son dispersadas en el líquido de tal forma que éstas permanezcan estables formando una suspensión coloidal. La dispersión se introduce en una celda capilar electroforética hasta completar su volumen evitando la formación de burbujas de aire en el interior. Para alterar el valor del pH de la disolución, se van añadiendo gotas de KOH y HNO₃ de forma controlada para aumentar la basicidad o acidez de la disolución respectivamente.

Esta técnica fue empleada para medir la estabilidad de los nanoclusters de FePt dispersos en medio acuoso a diferentes valores de pH. Dichas medidas fueron llevadas a cabo un equipo Malvern ZETASIZER NANO-ZS ZEN3600.

2.10 Magnetometria SQUID

Fundamento físico

El magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) es un dispositivo que permite detectar campos magnéticos del orden de 10^{-10} Oe, y cuyo funcionamiento se basa en la combinación de dos efectos cuánticos: La cuantización del flujo que atraviesa una espira superconductora y el efecto Josephson [43, 44].

Cuantización del flujo que atraviesa una espira superconductora

Un material superconductor se caracteriza por su ausencia de resistencia eléctrica, por la exclusión del campo magnético en su interior mediante corrientes que fluyen por su superficie (efecto Meissner) y por la cuantización del flujo magnético, que fue propuesta por London en 1957 y observada de manera experimental en 1961 [45].

Supongamos un anillo superconductor al que se le aplica un campo magnético por encima de su temperatura crítica, T_c . En estas condiciones, el campo penetra en el interior del material superconductor. Sin embargo, por debajo de esta temperatura T_c , el campo magnético es expulsado del interior del material superconductor mediante una corriente eléctrica que aparece inmediatamente en la superficie de anillo. Si se elimina completamente el campo magnético externo, quedará campo magnético atrapado en el orificio del anillo debido a las corrientes que quedan en la superficie. Como el anillo tiene resistencia eléctrica cero las corrientes persistirán indefinidamente. Este flujo magnético que ha quedado atrapado no se puede variar de forma continua sino está cuantizado en múltiplos de una unidad fundamental, el fluxón, $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \times 10^{-15}$ Wb.

Efecto Josephson

En 1962 Josephson predijo la posibilidad de que pares de Cooper (pares de electrones portadores de corriente) pudiesen viajar de un medio superconductor a otro, tras atravesar por efecto túnel una región aislante y muy delgada, sin que existiese caída de potencial [46, 47]. En tal caso, existirá una relación entre las fases de las funciones de onda y donde además el par de electrones mantendrá su momento después de pasar de un superconductor a otro. La barrera que separa ambos superconductores debe tener un

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

espesor menor a 10^{-5} c y se le conoce como unión Josephson (caso particular de la unión débil). En este tipo de uniones surgen dos procesos característicos como consecuencia del efecto túnel:

- Efecto Josephson DC. Si la unión no está polarizada. Aparece una corriente continua de pares de Cooper a través de la unión de la forma $i=i_c \sin(\theta_2-\theta_1)$, donde θ_2 y θ_1 son las fases de la onda par-electron.
- Efecto Josephson AC. Si la unión está polarizada. Aparece una corriente alterna que oscilará con una frecuencia $\omega=2eV/h$ siendo esta: $i=i_c \sin(\Delta\theta_0+(2eV/h)t)$

La unión Josephson tiene una corriente crítica mucho menor que la de los superconductores a los que une. Además, cuanto mayor es el número de uniones Josephson presentes en un circuito superconductor, mayor es la reducción del valor de la corriente crítica.

Dispositivo experimental

En este trabajo se ha empleado un magnetómetro SQUID tipo RF Quantum Design modelo MPMS [44]. En este tipo de magnetómetros, el anillo superconductor contiene una sola unión Josephson (a diferencia del SQUID DC que opera con dos uniones) y se acopla inductivamente a dos circuitos (Figura 2.13).

El primero es un circuito LC resonante excitado por un oscilador de radiofrecuencia, RF, muy próximo a la frecuencia de resonancia. El nivel del oscilador se ajusta hasta que la máxima corriente RC inducida en el anillo superconductor supera el valor de la corriente crítica, permitiendo que el flujo RF pueda entrar en el anillo. La impedancia efectiva del circuito RF, se modifica cuando hay cambios en el anillo superconductor. Como la impedancia efectiva del anillo depende del flujo total aplicado, la impedancia del circuito RF proporciona una medida del flujo aplicado al SQUID debido al experimento. Por otra parte, la señal detectada se utiliza como realimentación para compensar los cambios en el flujo a medir, de forma que el instrumento actúa como un detector de cero en el cual la amplitud de la corriente de realimentación proporciona una medida del flujo que se desea medir.

2.10 Magnetometria SQUID

El segundo circuito al que se encuentra acoplado es propiamente el sistema de detección. Este está formado por una bobina de 4 espiras en serie, dos en oposición a las otras dos, superconductor con una longitud total de 3 cm. La muestra se mueve a través de las cuatro espiras gracias a un mecanismo transportador. La señal recogida por el sistema produce una variación en el flujo magnético que atraviesa la espira SQUID gracias a una bobina de entrada a la que está acoplada de forma inductiva.

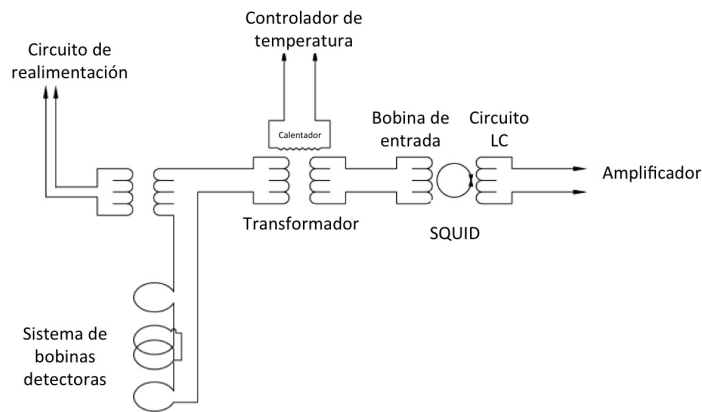


Figura 2.13: Esquema del sistema de medida de un magnetómetro SQUID (imagen tomada de [48]).

Preparación de las muestras

El estudio de las propiedades magnéticas de todas las muestras sintetizadas en esta tesis fue llevado a cabo mediante un magnetómetro SQUID MPMS XL-5 de Quantum Design operando a temperaturas comprendidas entre 5 K y 300 K y bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe.

En este trabajo se han sintetizado varios tipos de nanoestructuras por dos vías diferentes por lo que fue necesario emplear distintos métodos de preparación de las muestras para su posterior caracterización magnética. Dichos métodos se describen brevemente a continuación:

- Síntesis química de nanoestructuras de FePt y de Au-Fe₃O₄: Ambos sistemas fueron depositados en forma de polvo sobre una cápsula de gelatina en cantidades comprendidas entre 5-10 mg y prensadas mediante algodón para evitar su posible

Capítulo 2. Técnicas experimentales de caracterización

movimiento durante el proceso de medida. La cápsula cerrada se introdujo en una pajita comercial la cual fue fijada por uno de sus extremos a una varilla diseñada especialmente para ser introducida en el equipo.

- Condensación en gas inerte de las nanopartículas de AuFe: Mediante esta técnica las partículas fueron depositadas directamente sobre substratos de zafiro de 1 mm² x 0,05 mm. Estos substratos fueron fijados por la cara libre de partículas a una superficie plana de un portamuestras semicilíndrico y de 15 cm de longitud de cuarzo. Como fijador se empleo una resina especial (GE Varnish 7031) que se caracteriza por mantener sus propiedades adhesivas en todo el rango de medidas requerido y cuya señal, de carácter diamagnético, es relativamente baja. Una vez fijada la muestra, el portamuestras se acopló a la varilla diseñada para ser introducida en el magnetómetro.

2.10.1 Medidas en campo AC

Cuando sobre una muestra se aplica un pequeño campo magnético excitador AC, el momento inducido que se genera es dependiente del tiempo, por lo permite obtener información dinámica de una muestra, información que no puede extraerse al ser medida en presencia de un campo DC ya que el momento es constante durante todo el tiempo de medida.

En el rango de bajas frecuencias, la medida realizada en presencia de un campo AC resulta ser muy similar a la obtenida en campo DC. En este caso, el momento magnético de la muestra sigue la trayectoria de la misma curva $M(H)$ que se obtendría al medir en un experimento DC. Mientras el campo AC sea pequeño, el momento AC inducido será igual a:

$$M_{AC} = (dM/dH) * H_{AC} \sin(\omega t), \quad (2.6)$$

donde H_{AC} es la amplitud del campo excitador, ω la frecuencia excitadora y $\chi = (dM/dH)$ es la pendiente de la curva $M(H)$ (susceptibilidad). A medida que el campo aplicado DC cambia, la respuesta magnética varía dando diferentes valores de susceptibilidad.

Sin embargo, a frecuencias más elevadas, el momento AC de la muestra no puede seguir a la curva de magnetización DC debido a efectos dinámicos en la muestra. Por esta razón, a la susceptibilidad AC se le conoce comúnmente con el nombre de susceptibilidad dinámica. A frecuencias altas, la imanación sufre un retraso con respecto al campo excitador, señal que es recogida por el sistema de detección. Por tanto, la susceptibilidad AC viene definida por dos variables, χ y ϕ . $\chi' = \chi \cos \phi$ es la componente en fase o componente real mientras que $\chi'' = \chi \sin \phi$ define la componente imaginaria de la señal.

En definitiva, a frecuencias muy bajas el desfase es prácticamente nulo por lo que en tal caso χ' se identifica con la pendiente de la curva $M(H)$.

La susceptibilidad compleja provee información útil sobre la estructura de los materiales, acerca de fenómenos de resonancia, sobre conductividad eléctrica por corrientes inducidas o procesos de relajación. Tanto χ' como χ'' son muy sensibles a cambios de fase termodinámica por lo que se usan frecuentemente para medir temperaturas de transición. En materiales ferromagnéticos, la presencia de χ'' puede indicar que existe un movimiento irreversible de las paredes de dominio o absorción debida a la presencia de un momento dipolar permanente. La existencia de χ'' también da constancia de procesos de relajación e irreversibilidad en materiales magnéticos con comportamiento tipo vidrio de espín.

Un sistema AC-MPMS como el empleado en este trabajo, permite realizar medidas en AC del momento magnético de una muestra con una resolución de hasta $5 \times 10^{-12} \text{ Am}^2$ en un rango de frecuencias comprendido entre 0,001 - 1000 Hz únicamente con perdidas de la sensibilidad para frecuencias inferiores a 0,01 Hz. Las medidas de AC, al igual que las realizadas bajo un campo DC pueden llevarse a cabo en un rango de temperaturas de 1,8 - 400 K bajo un campo máximo aplicado de 5,5 T.

Esta sección ha sido elaborada a partir de la referencias [48-50]

3

Nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ y sus propiedades magneto-plasmónicas

3.1 Introducción

Actualmente, se están llevando a cabo numerosas investigaciones con el objetivo de sintetizar nanoestructuras (NSs) que contengan dos o más entidades, por ejemplo nanopartículas (NPs), que exhiban diferentes propiedades físico-químicas. Las propiedades de estos sistemas híbridos multifuncionales pueden ajustarse no solo mediante el control de las propiedades que ofrecen cada uno de sus componentes a nivel individual sino también a través de la interacción de los elementos que los constituyen. Por ejemplo, la interacción superficial entre dos NSs de carácter ferro- y antiferromagnético da lugar a fenómenos de anisotropía de canje que son la base de dispositivos conocidos como válvulas de espín [51]. Interacciones de canje producidas en la superficie de contacto de dos fases ferromagnéticas, una blanda y otra dura, son las responsables de un nuevo concepto de imanes, conocidos como '*exchange spring magnets*', que exhiben un aumento de los valores de remanencia [52]. Sistemas híbridos compuestos por partículas magnéticas

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

recubiertas de materiales funcionales tales como metales nobles, semiconductores o capas de óxidos producen una mejora de sus propiedades físicas (ópticas, catalíticas, magnéticas, eléctricas) respecto de las partículas sin recubrir [19, 53].

En particular, se han concentrado grandes esfuerzos en obtener NSs con propiedades magneto-plasmónicas. Estas NSs combinan la aparición de bandas de absorción óptica en el rango del visible-infrarrojo cercano provenientes de la resonancia de plasmones típicas de los metales nobles (Au o Ag) junto con excelentes propiedades magnéticas (Fe, Co o Ni). Por ejemplo, se han obtenido NSs de Ag-CoFe₂O₄ y de Au-Fe₃O₄ en las cuales la componente magnética se usa para modular sus propiedades ópticas a través de la interacción con el campo electromagnético localizado del plasmón [54, 55]. Concretamente, nanomateriales basados en FeO_x gozan de un altísimo interés debido a sus excelentes propiedades magnéticas, su facilidad para ser sintetizados en diferentes tamaños y morfologías y su bajo costo. Esto hace que principalmente las NPs de Fe₃O₄ y Fe₂O₃ susciten un considerable interés en diversos campos tecnológicos tales como en la grabación magnética, sistemas magneto-ópticos, absorción de microondas, agentes de contraste MRI o hipertermia magnética [56-58]. Por otra parte, el oro es un metal noble que se caracteriza por sus excelentes propiedades ópticas donde a escala nanométrica presenta un pico de absorción óptica (generalmente en la región visible del espectro electromagnético) como consecuencia de la resonancia de plasmones de superficie (SPR). Este pico, puede moverse a lo largo del espectro de manera controlada o bien mediante la creación de NSs anisotrópicas como nanoestrellas o nanohilos [59] o bien tras su asociación con NPs metálicas o de óxidos metálicos [60, 61]. Esta característica sitúa al oro como candidato ideal en terapia fototérmica para el tratamiento selectivo de células tumorales por medio de radiación infrarroja cercana (NIR). El hecho de que en determinadas condiciones NSs de Au puedan absorber luz infrarroja es muy interesante desde el punto de vista biomédico ya que a esta frecuencia, la absorción de los tejidos es muy baja por lo que la radiación puede penetrar en la piel sin ser dañada. Además, el Au también posee una excelente estabilidad química y una gran actividad catalítica [62, 63] por lo que generalmente se utiliza en la detección de diversas proteínas y del ADN [60]. Todo ello hace inevitable pensar que presumiblemente la combinación de Au y Fe₃O₄ en una única entidad, daría lugar a la formación de NSs útiles de manera

simultanea en aplicaciones tales como: bioseparación, biodetección, catálisis heterogénea, reparto de fármacos, fototermia e hipertermia entre muchas otras [22].

Sin embargo, pese a que a día de hoy se han reportado un número razonable de trabajos basados en la síntesis de NPs bimetalicas de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ para su posterior evaluación en las aplicaciones citadas, realmente hay muy pocos estudios que relacionen la morfología de estas NSs con sus propiedades ópticas y magnéticas. Recientemente, se ha demostrado que las propiedades magnéticas del Fe_3O_4 se ven considerablemente alteradas mediante la interacción directa con NPs de Au. De hecho, NPs de $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$ y de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ que presentan una estructura tipo mancuerna (*'dumbbell-like'*), donde sus constituyentes elementales se encuentran físicamente interconectados, registran un incremento de la anisotropía magnética así como un aumento de la temperatura de bloqueo respecto de las NPs de Fe_3O_4 [64, 65]. Mediante medidas de susceptibilidad en campo alterno y de susceptibilidad transversal, se ha comprobado que dicho incremento es aún incluso mayor en NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ del tipo flor. Estas NSs exhiben fuertes interacciones interfaciales entre las NPs de Fe_3O_4 y el núcleo central de Au [66]. Se ha observado que la presencia de una superficie magnética altamente desordenada generada por tensiones en la intercara de las NPs de Au y Fe_3O_4 puede dar lugar a un efecto de polarización de intercambio o exchange bias magnético [65, 67]. Recientemente, también se ha detectado la inducción de magnetismo sobre la superficie de NPs de Au debido a la transferencia de polarización de espín desde el óxido de hierro magnético [68]. En relación a las propiedades ópticas, es bien sabido que además de un cambio en la morfología o en el tamaño, la modificación del índice de refracción del entorno local de las NPs de Au también induce un desplazamiento del pico de SPR [60]. Concretamente, la presencia de NPs de Fe_3O_4 en una solución que contiene NPs de Au desplaza el pico hacia longitudes de onda mayores [69-71]. También es posible observar una disminución de la intensidad del pico de SPR debido a un mayor amortiguamiento electrónico producido en la intercara del $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ [70, 72]. Sin embargo, existen muy pocos estudios que correlacionen cuantitativamente la morfología de las NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ con el aspecto de la curva de SPR, aspecto crucial para la optimización del diseño de nuevas NSs para un fin concreto.

En este trabajo, se ha llevado a cabo un estudio que permita relacionar parámetros como la estructura, el tamaño o la morfología de los sistemas obtenidos con sus propieda-

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

des ópticas y magnéticas con el fin de crear una hoja de ruta de fabricación de diversos sistemas nanoestructurados para ayudar en un futuro a diseñar la nanoestructura idónea para la aplicación deseada.

Para ello, se han preparado NPs híbridas de Au-Fe₃O₄ mediante rutas químicas a partir de la reducción de sales de oro y de la descomposición térmica de precursor de hierro. La modificación de parámetros envueltos en la síntesis tales como la cantidad de precursores metálicos empleada en la reacción, su temperatura de inyección o la de reflujo ha permitido obtener NSs con diversos tamaños, morfologías y composiciones. La preparación de Au-Fe₃O₄ con distintos tipos de estructura (mancuerna, flor y núcleo-corteza) nos ha permitido evaluar la influencia que ejercen, junto con el tamaño y la composición relativa entre el Au:Fe, las interacciones interfaciales entre las NPs de Au y de Fe₃O₄ en sus propiedades magneto-ópticas. En este capítulo se ha estudiado como la presencia de NPs de Fe₃O₄ modifica la función dieléctrica local del oro desplazándolo hacia longitudes de onda mayores. Esto hecho nos ha permitido investigar la dependencia que existe entre el desplazamiento del pico de absorción del Au con la cantidad, morfología y estructura de las NPs de Fe₃O₄ presentes en la reacción. Los espectros de absorción de las distintas NSs de Au-Fe₃O₄ han sido modelados en base a la teoría de Mie por lo que ha sido posible analizar desde un punto de vista cuantitativo la contribución del óxido de hierro a la absorción óptica experimentada por las distintas NSs. Por último, se ha comprobado que tanto las interacciones magnéticas sufridas entre las NPs de Fe₃O₄ como la formación de una capa desordenada de espines en la superficie de contacto de Au/Fe₃O₄ de comportamiento tipo vidrio de espín, son las principales responsables tanto de los valores elevados de las temperaturas de bloqueo como de la anisotropía magnética.

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Dispositivo experimental

La síntesis de NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ fue llevada a cabo en el dispositivo que se muestra en la fotografía de la Figura 3.1a). Este dispositivo se representa de forma simplificada en el esquema de la Figura 3.1b). Esencialmente, se prepara una disolución con los reactivos y se deposita en un matraz corazón de tres bocas de 100 ml de capacidad. Por la boca central se introduce una varilla de vidrio con terminación helicoidal que estará sujeta por el otro extremo a un agitador mecánico (RZR1-Heidolph) que hace rotar la varilla con el fin de agitar y por tanto homogeneizar la disolución durante el experimento. A una de las bocas laterales del matraz se fija un termómetro de mercurio con cota superior de temperatura de 360 °C cuya punta se encuentra sumergida en la disolución. Por ésta misma boca se conecta una manguera de plástico que nos permite hacer pasar un flujo de gas inerte de forma controlada. A la boca restante se le conecta una pieza de bifurcación acodada. Una de sus bocas permanece cerrada con un tapón enroscado y solo se abre momentáneamente para añadir el precursor de hierro. A la otra boca se le conecta un tubo refrigerante serpentín de dos camisas donde por la camisa exterior se hace pasar un flujo de agua fría de forma constante con el fin de condensar los vapores procedentes de la reacción y evitar así la pérdida de reactivos. Finalmente, a la boca superior del tubo refrigerante se le conecta un tubo de plástico por donde se expulsan los gases no deseados al exterior previamente depurados mediante un trampa condensadora. Para controlar la temperatura de la reacción, el matraz se coloca sobre una manta calefactora (Fibroman-N, Selecta) que opera a una potencia máxima de 130 W. Además y con el fin de mantener una mayor estabilidad térmica en el sistema, la parte superior del matraz se cubre con lana de vidrio durante la reacción.

3.2.2 Síntesis de nanoestructuras

La síntesis de NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ está basada en el método desarrollado por Sun et al. [73] para la preparación de NPs monodispersas de FePt y que posteriormente fue adaptada para la preparación de NPs de FeAu [74]. El método consiste en una reducción de sales de oro junto con la descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$).

Capítulo 3. Nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ y sus propiedades magneto-plasmónicas

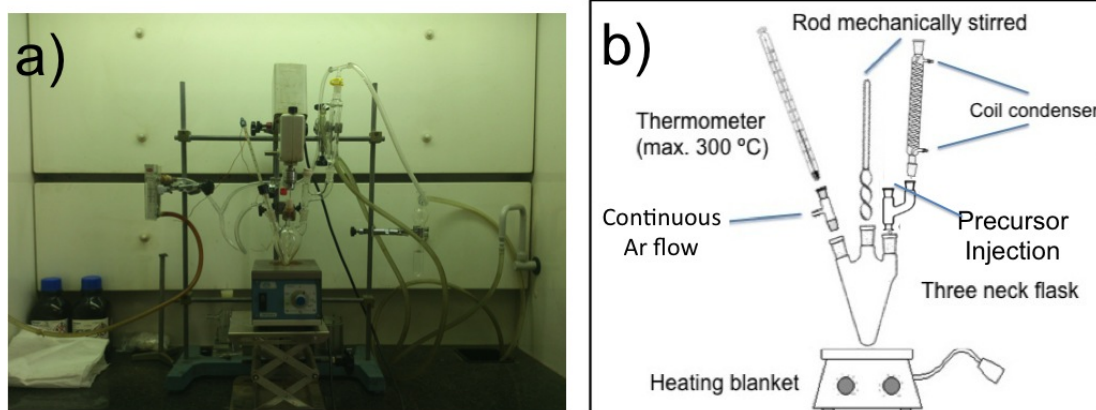


Figura 3.1: (a) Fotografía del montaje experimental empleado para la síntesis de nanoestructuras situado en los laboratorios del Instituto de Magnetismo Aplicado. (b) Esquema del montaje experimental.

Básicamente, este procedimiento puede dividirse en dos etapas. En la primera, se disuelven 0,5 mmoles acetato de oro ($\text{Au}(\text{ac})_3$) en 20 ml de dioctil éter. A esta disolución se le añaden 0,5 mmol de ácido oleico (OA) y 0,5 mmol oleilamina (OY) que actuarán como agentes estabilizadores junto con 1,5 mmol de 1;2-hexadecanediol como agente reductor. La mezcla se añade al matraz corazón donde a temperatura ambiente se agita mecánicamente a una velocidad de entre 2000-3000 rpm con el fin de obtener una disolución homogénea. La disolución se calienta en presencia de gas argón por encima de 110 °C dando lugar a la formación de NPs de Au. En la segunda etapa, el pentacarbonilo de hierro se añade en diferentes concentraciones a la solución caliente, lo que produce su descomposición inmediata y por tanto la formación de NPs de Fe_3O_4 . Mediante la variación de la temperatura a la cual se inyecta el precursor de hierro a la disolución caliente, del tiempo de reacción o de la cantidad inicial de los precursores de Fe:Au empleados, ha sido posible sintetizar NSs con diferentes morfologías o/y distintos tamaños de las NPs de Au y Fe_3O_4 que las constituyen. Los diferentes experimentos llevados a cabo se recogen en el diagrama de la Figura 3.2.

Variación de la cantidad inicial del precursor de Fe.

El primer grupo de muestras se obtuvo a partir de dos concentraciones iniciales diferentes de los precursores de hierro y oro empleados, 1:1 y 1:3 Au:Fe. Las NPs se prepararon mediante la adición del precursor de hierro cuando la solución del precursor de oro,

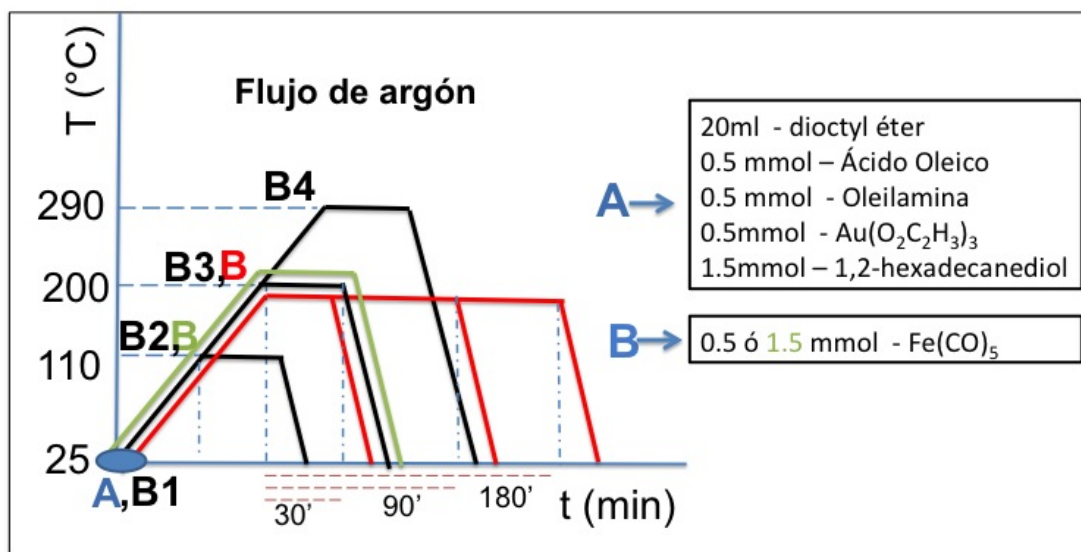


Figura 3.2: Esquema de las rutas seguidas para la síntesis de nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$.

junto con el agente reductor y los disolventes, se encuentra a una temperatura de 110 °C. Inmediatamente después de añadir el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ la reacción se calienta hasta 200 °C donde se mantiene constante durante 30 minutos. Finalmente se disminuye la temperatura de la disolución hasta alcanzar 25 °C. La línea verde del esquema de la Figura 3.2 recoge la evolución de la ruta descrita.

Variación en la temperatura de inyección del precursor de Fe.

En este caso, la cantidad empleada de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se mantiene fija en 0,5 mmol mientras que éste se inyecta a la disolución a diferentes temperaturas. Como podemos ver en el esquema de Figura 3.2 (líneas negras), el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se inyecta en la disolución a 25 °C, 110 °C, 220 °C y 290 °C. A continuación, la temperatura de la reacción se eleva a un ritmo de entre 8-10 °C/min hasta alcanzar los 200 °C excepto para el caso en el que el $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se inyecta a 290 °C donde la reacción se mantiene a esta temperatura. Posteriormente, la reacción permanece en reflujo a temperatura constante durante 30 minutos. Finalmente, ésta se enfría hasta temperatura ambiente.

Variación del tiempo de reflujo.

Los últimos experimentos fueron llevados a cabo de acorde a la línea roja del esquema de

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

la Figura 3.2. En este caso, 0,5 mmol de Fe(CO)₅ son inyectados a 200 °C. A esta misma temperatura se mantiene la reacción constante pero a diferencia de los experimentos anteriores el tiempo de reflujo se prolonga desde 30 hasta 90 y 180 minutos.

En todos los casos tras llevar la reacción a temperatura ambiente, el matraz se abre al aire y las NSs de Au-Fe₃O₄ son precipitados con 40 ml de etanol tras centrifugarlos a 12.000 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante, que consiste en una mezcla del disolvente, de los precursores, del agente reductor que no han reaccionado y de los surfactantes no ligados, es descartado y el polvo restante es redispersado en 10 ml de hexano con ayuda de un baño de ultrasonidos. A esta disolución se le añaden 30 ml de etanol y se centrifuga nuevamente con el fin de volver a precipitar las NSs. Este proceso de purificación se repite varias veces hasta que el sobrenadante presenta un aspecto incoloro. Por último, las NSs son redispersadas y almacenadas en hexano para su posterior utilización.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización estructural

3.3.1.1 Influencia de los parámetros de reacción

Influencia de la concentración de precursores

En las Figuras 3.3c) y 3.3d) se muestran las imágenes de TEM de las NSs de Au-Fe₃O₄ cuya relación molar inicial entre los precursores de Au:Fe es de 1:1 y 1:3 respectivamente. En ambas imágenes se pueden identificar dos tipos de NPs interconectadas. Aquellas que presentan un contraste mas oscuro se corresponden con las NPs de Au mientras que las mas claras se identifican con las de Fe₃O₄. En el insertado de la Figura 3.3c) se puede observar que para una relación molar 1:1 de Au:Fe, el sistema híbrido presenta una estructura tipo mancuerna. La distribución de tamaños de las NPs de Au y Fe₃O₄ que conforman estas NSs se ve representada en el histograma de la Figura 3.4a). Esta distribución de tamaños puede ajustarse a una función log-normal [75] cuya densidad de probabilidad se expresa de la siguiente manera:

$$f_{LN}(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d\sigma} \exp\left(-\frac{\ln(d/d_m)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.1)$$

donde d y σ denotan el tamaño medio de partícula y la desviación estándar respectivamente. Teniendo en cuenta que $d\sigma$ nos proporciona la magnitud del error, los valores obtenidos para las NPs fueron: $d_{Au} = 4,7 \pm 0,8$ y $d_{Fe_3O_4} = 5,9 \pm 1,9$. Estudios de ICP revelan que estas NSs presentan un relación atómica entre Au:Fe de 69:31. En la imagen de alta resolución de TEM del insertado de la figura se puede apreciar que las NPs que componen la NSs gozan de una elevada cristalinidad. Con ayuda de la Transformada de Fourier de la imagen se han podido estimar los valores de los espaciados de la red en 0,24 nm y 0,26 nm, estos valores se corresponden con las reflexiones {111} y {311} de la estructura FCC del Au y del Fe₃O₄ respectivamente.

En la imagen TEM de la Figura 3.3d) se muestran las NSs obtenidas cuando la cantidad de precursor de hierro empleada en la reacción se triplica, cuya relación es de 1:3 (Au:Fe). La distribución de tamaños correspondiente se recoge en el histograma de la Figura 3.4b). Tras ajustar a la función log-normal se obtienen los siguientes valores:

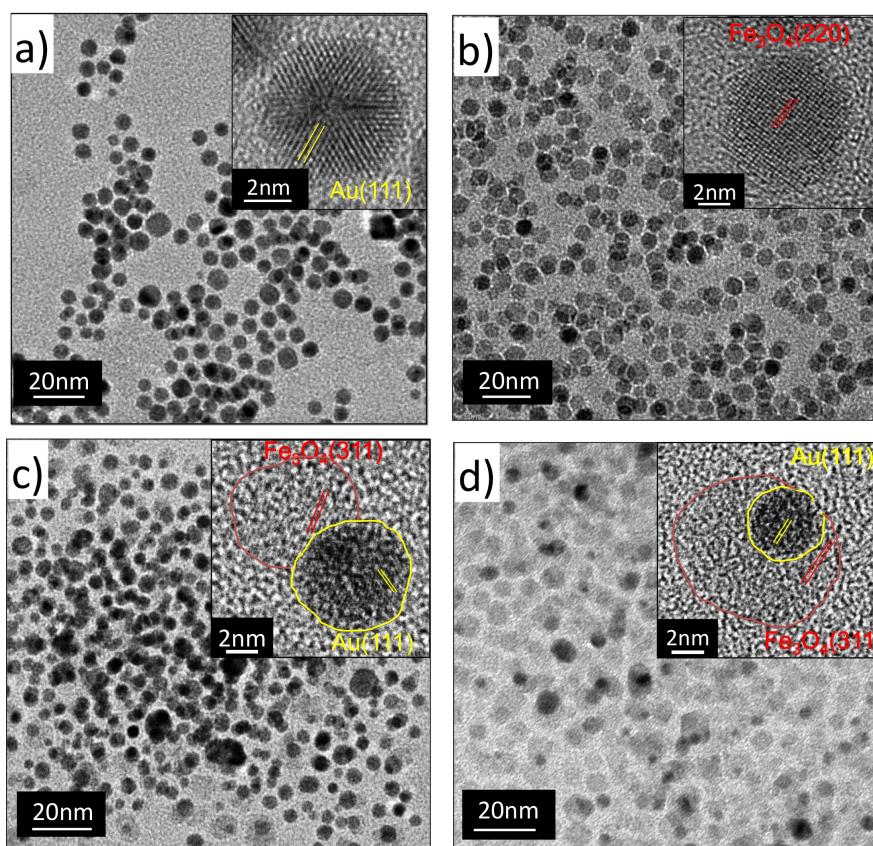


Figura 3.3: Imágenes de TEM de las NPs de (a) Au y de (b) Fe₃O₄ y de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ con la relación molar inicial entre Au:Fe de (c) 1:1 y (d) 1:3. Los insertados de las figuras muestran las imágenes de HRTEM de una nanopartícula/nanoestructura.

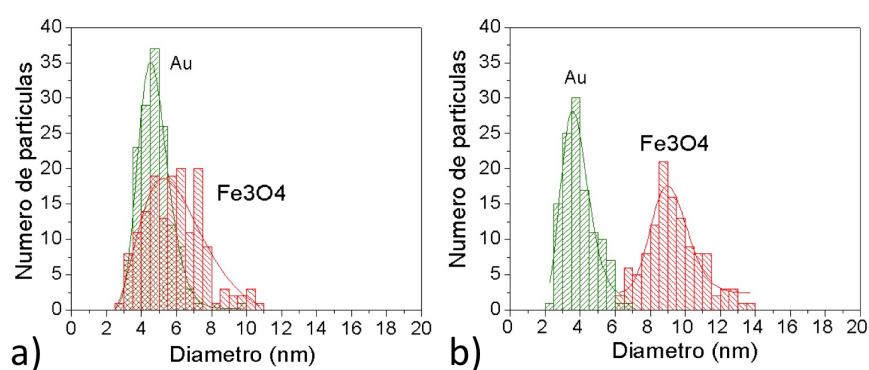


Figura 3.4: Distribución de tamaños de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ con la relación molar inicial entre Au:Fe de (a) 1:1 y (b) 1:3 junto con un ajuste log-normal.

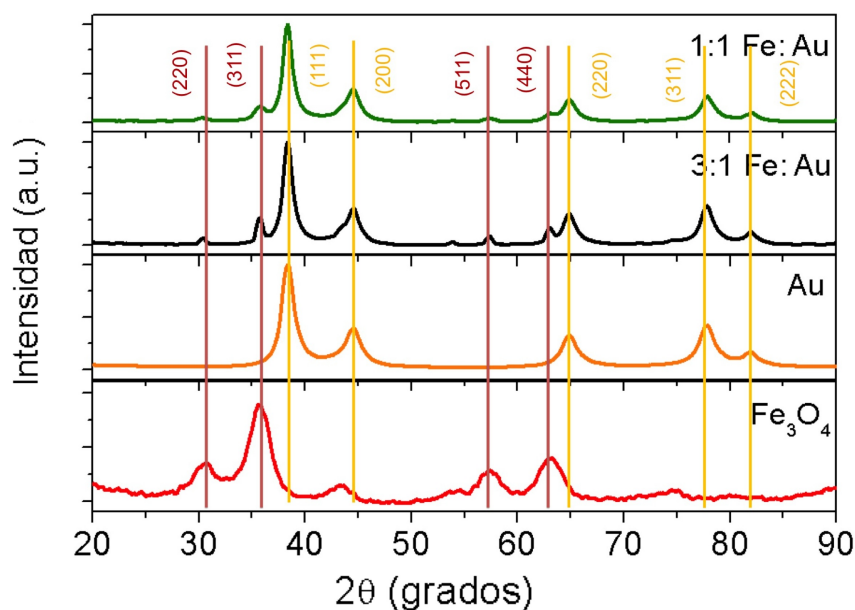


Figura 3.5: Difractogramas de rayos X de las NPs de Au y Fe_3O_4 y de las nanoestructuras de Au- Fe_3O_4 con la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:1 y 1:3. Las reflexiones características del Au están señaladas en amarillo mientras que las del Fe_3O_4 lo están en rojo.

$d_{\text{Au}} = 3,7 \pm 0,8$ nm, $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 9,2 \pm 1,1$ nm. En la imagen de alta resolución de TEM del insertado de la Figura 3.3d) podemos ver como el sistema híbrido se asemeja mas a una estructura del tipo núcleo-corteza pero con el núcleo de Au desplazado del centro. En este caso, la relación atómica media entre Au y Fe extraída de las medidas de ICP es de 32:68.

Esencialmente, el $(\text{Au}(\text{ac})_3)$ empieza a reducirse en presencia de los grupos tiol y amino dando lugar a la formación de oro metálico. Este proceso típicamente comienza a alrededor de 110-140 °C y es fácil de reconocer ya que la reacción pasa de ser amarilla a tomar un color rojo vino. A continuación, el $\text{Fe}(\text{CO})_5$, que en este caso es añadido a 110 °C, se descompone térmicamente liderando la formación de NPs de Fe_3O_4 . Las NPs de Au actúan como semillas de nucleación promoviendo el crecimiento de NPs de Fe_3O_4 . De acuerdo con el mecanismo propuesto por Sun et al. [76], este crecimiento se ve favorecido por un desajuste en la red entre ambos materiales ya que el parámetro de red del Fe_3O_4 (8,345 Å) es prácticamente el doble que el del Au (4,08 Å). Por lo que el Fe_3O_4 crece epitaxialmente sobre la superficie del Au, proceso que resulta ser

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

energéticamente mas favorable que la propia formación de NPs aisladas de óxido de hierro. Como puede verse en la Figura 3.3d), un incremento del precursor de hierro añadido al inicio de la reacción provoca un mayor crecimiento de las NPs de Fe₃O₄ [76].

La estructura cristalina y el tamaño de grano fueron investigadas mediante difracción de rayos X. La Figura 3.5 muestra los difractogramas de las NSs de Au-Fe₃O₄ junto con los correspondientes a NPs de Au y de Fe₃O₄ sintetizadas con fines comparativos bajo rutas químicas similares. Las distribuciones de tamaños correspondientes fueron obtenidas a partir de imágenes TEM como las de las Figuras 3.3a) y 3.3b). Mediante un ajuste a la función log-normal se extrajeron los siguientes valores: $d_{Au} = 6,3 \pm 0,9$ nm, $d_{Fe_3O_4} = 7,9 \pm 1,0$ nm. Los picos presentes en los cuatro difractogramas están claramente definidos confirmando la alta cristalinidad de las NPs observada en las imágenes de HRTEM. La posición e intensidad de los picos se ajustan a la estructuras de tipo espinela cúbica inversa del Fe₃O₄ y a la estructura FCC del Au. Los tamaños de partícula fueron estimados a partir de la fórmula de Scherrer-Debye [33]. Para aquellas NSs cuya relación atómica entre Au:Fe era de 69:31 (concentración inicial de precursores 1:1) se obtuvieron valores de $d_{Au} = 7$ nm y $d_{Fe_3O_4} = 8$ nm, mientras que para aquellas cuya relación atómica entre Au:Fe era 32:68 (concentración inicial de precursores 1:3), se obtuvieron valores de $d_{Au} = 6$ nm y $d_{Fe_3O_4} = 11$ nm. Estos valores son consistentes con los obtenidos a partir de las imágenes de TEM.

Influencia de la temperatura de reacción

En este apartado se analiza la influencia de la temperatura a la que el precursor de hierro es inyectado en la reacción sobre las NSs sintetizadas. Las imágenes de TEM de la Figuras 3.6a-d) muestran las NPs obtenidas cuando el precursor de hierro era añadido a la disolución de Au a 25 °C, 110 °C, 200 °C y 290 °C respectivamente. Las NPs de Au, que se identifican en las imágenes por su contraste mas oscuro, se encuentran en su mayoría rodeadas parcialmente por óxido de hierro formando la estructura tipo mancuerna. Se pueden apreciar diferencias significativas en el tamaño medio de las NPs de Au, obteniéndose a partir de un ajuste log-normal los siguientes valores: $d_{25^\circ C} = 12,6 \pm 7,2$ nm, $d_{110^\circ C} = 4,7 \pm 0,8$ nm, $d_{200^\circ C} = 6,6 \pm 1,2$ nm y $d_{290^\circ C} = 9,8 \pm 2,4$ nm. De acuerdo a la explicación ofrecida en el apartado anterior, la reducción de Au(ac)₃ ocurre

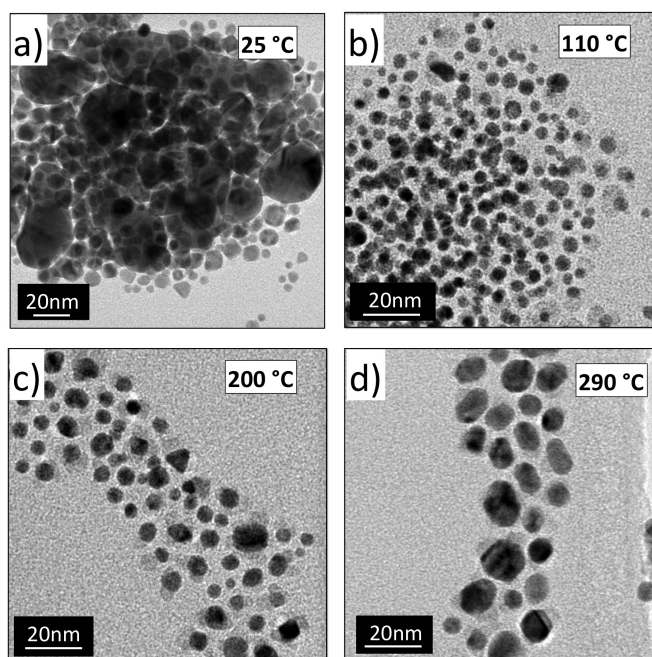


Figura 3.6: (a) Imágenes de TEM de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ a partir de la inyección del precursor de hierro a: (a) 25°C, (b) 110°C, (c) 200°C y (d) 290°C.

entorno a 110-140 °C. A medida que el tiempo de reacción va aumentando, el número de semillas de Au producidas crece. Por otra parte, un aumento de la temperatura de reacción conlleva la aparición de nucleaciones secundarias por lo que la distribución de tamaños se ensancha [77]. Las NPs de Au tienden a crecer con el fin de minimizar su elevada energía superficial por lo que se forman NPs mas grandes. De acuerdo con el fenómeno conocido como envejecimiento de Ostwald [78], estas NPs crecen a expensas de las mas pequeñas haciéndolas finalmente desaparecer. Sin embargo, cuando el precursor de Fe es añadido a la reacción, este comienza a nuclearse entorno a las semillas de Au disminuyendo por tanto su energía superficial formando a su vez una capa protectora que evita la sinterización de NPs. Por tanto, cuanto mayor sea la temperatura de inyección del precursor de Fe (o mejor dicho cuanto mayor sea la diferencia con la temperatura a la que empieza a reducirse la sal de Au), mayor será el tamaño medio de NPs de Au formadas.

En cambio, esto no ocurre cuando el precursor de hierro es añadido al comienzo de la reacción (Figura 3.6a)). Esto se debe a que cuando el Fe(CO)₅ es añadido a una

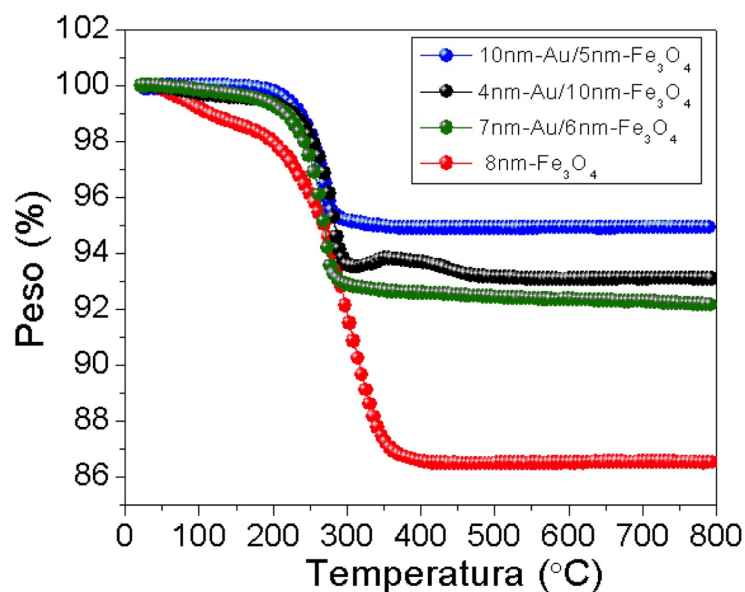


Figura 3.7: Curvas termogravimétricas de NPs de Fe₃O₄ y de nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ con distintos tamaños de partícula.

temperatura muy por debajo de su punto de ebullición (103 °C), a causa de su elevada volatilidad la mayor parte del material se evapora antes de comenzar a descomponerse. De hecho, estudios de ICP revelan que la relación atómica entre Au:Fe de las NSs obtenidas era de 94:6 mientras que para que el resto de las muestras, donde el Fe(CO)₅ se inyectaba por encima de los 103 °C, la concentración de Fe tomaba valores entre 30-40 % at. Cabe mencionar que la concentración reducida de surfactantes empleada en este trabajo resulta no ser suficiente para evitar la sinterización de NPs de Au pero si lo es para prevenir la aglomeración de las NPs de Fe₃O₄. Como puede verse en las Figuras 3.6b-d), este hecho no solo permite ejercer un mayor control sobre el tamaño final de las NPs de Au, sino que también nos permite modificar la porción de superficie de Au que está en contacto con el Fe₃O₄.

En la Figura 3.7 se presentan las curvas de termogravimetría (TG) de las NSs de Au-Fe₃O₄ y de NPs de Fe₃O₄ mediante las cuales ha sido posible determinar la cantidad de surfactante presente en la muestra. Las curvas correspondientes a las NSs de Au-Fe₃O₄ presentan una pérdida de masa que ocurre en el rango de 220-290 °C. El porcentaje de masa perdida está comprendido entre 5-7,5 % y se corresponde con las

moléculas de surfactante que se encuentran enlazadas a las NPs. Sin embargo, en las NPs de Fe_3O_4 puras, la caída de la masa comienza entorno a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Se puede notar que tras una pérdida relativa del 2 % se registra un cambio de pendiente en la curva entorno a $210\text{ }^\circ\text{C}$. Esta caída se prolongara hasta alcanzar los $350\text{ }^\circ\text{C}$ registrándose una pérdida total de masa del 13,5 %. En este caso, la primera caída se debe a la eliminación de las moléculas de ácido oleico libre presentes en la muestra mientras que la segunda se relaciona nuevamente con la fuerza del enlace entre la superficie de las partículas y las moléculas de orgánico. El hecho de que la pérdida relativa de masa sea mayor en las NPs de Fe_3O_4 que en las NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ se debe a la elevada contribución de la masa del oro al peso total.

Influencia del tiempo de reflujo

Por último, se ha investigado como influye el tiempo de reacción sobre la formación de las NSs. En la Figura 3.8a-c) se muestran las imágenes de TEM de las diferentes NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ obtenidas tras mantener la reacción constante a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30, 90 y 180 minutos. Tal y como se muestra en el dibujo de la Figura 3.9, la morfología evoluciona de tipo mancuerna a tipo flor y finalmente el óxido de hierro recubre por completo la partícula de oro presentando una estructura tipo núcleo-corteza. Como se explicó con anterioridad, tras la adicción del precursor de hierro, éste empieza a descomponerse creciendo epitaxialmente sobre la superficie de oro dando lugar a NPs $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ con estructura tipo mancuerna. A partir de un número considerable de NPs se obtiene la distribución de tamaños donde mediante un ajuste log-normal se han extraído los siguientes valores: $d_{\text{Au}} = 6,6 \pm 1,2\text{ nm}$, $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 6,2 \pm 1,2\text{ nm}$. A medida que el tiempo de reflujo aumenta, se empiezan a formar nuevas NPs de Fe_3O_4 que crecen sobre las caras libres de las NPs de Au. Tras 90 minutos de reacción, se puede observar como numerosas NPs de Fe_3O_4 de $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,4 \pm 1,3\text{ nm}$ se encuentran enlazadas a los núcleos de Au de $d_{\text{Au}} = 7,2 \pm 1,5\text{ nm}$ formando NSs del tipo flor. Tras 180 minutos, la mayoría de las NPs de Au parecen estar completamente rodeadas por una capa de Fe_3O_4 dando lugar a estructuras del tipo núcleo-corteza con tamaño medio de: $d_{\text{Au}} = 6,2 \pm 0,9\text{ nm}$, $d_{\text{Au@Fe}_3\text{O}_4} = 11,4 \pm 1,5\text{ nm}$. El hecho de que las NPs de Au mantengan su tamaño

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

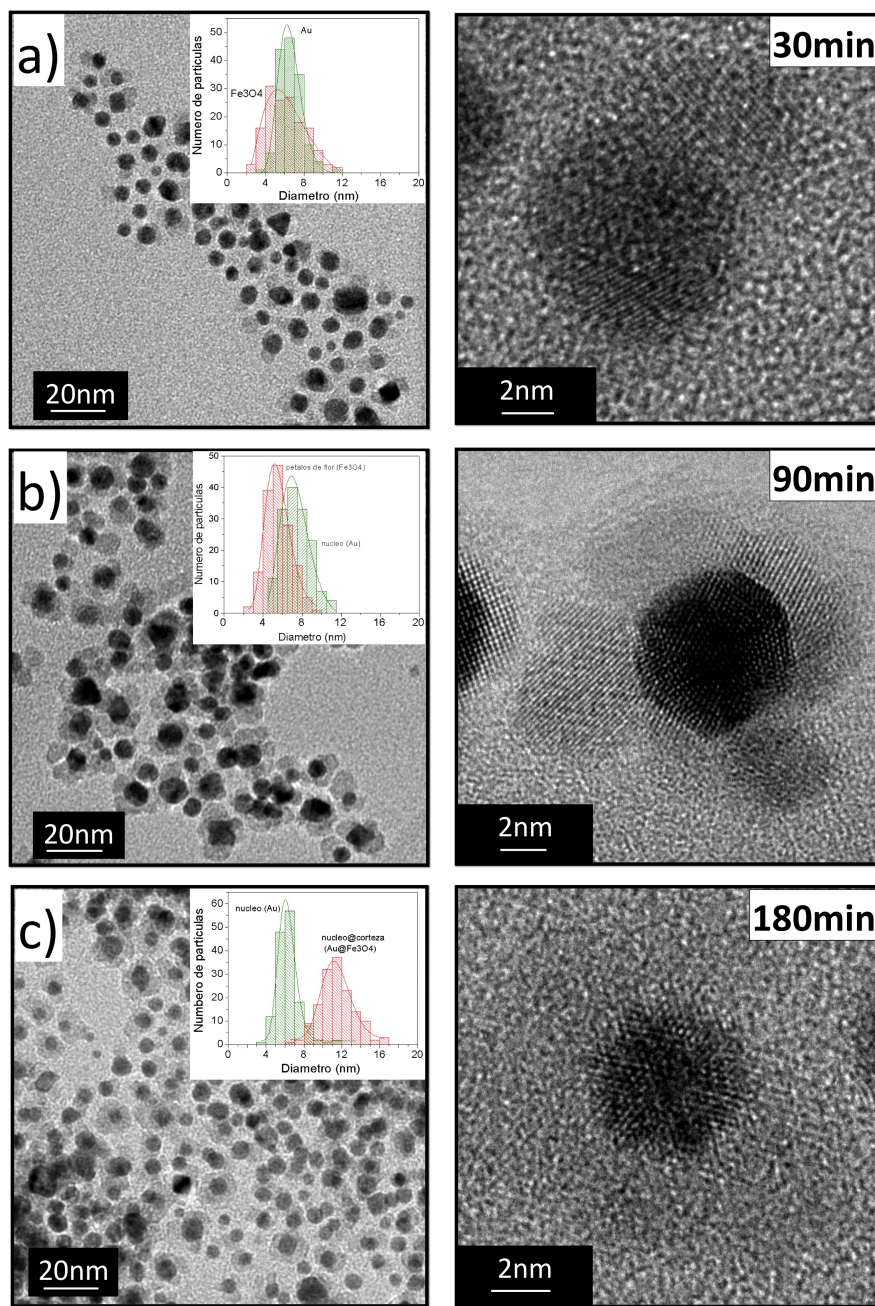


Figura 3.8: Imágenes de TEM de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ para los diferentes tiempos (a) 30 minutos, (b) 90 minutos, (c) 180 minutos de reflujo. A la derecha se muestran imágenes de alta resolución de cada una de las nanoestructuras.

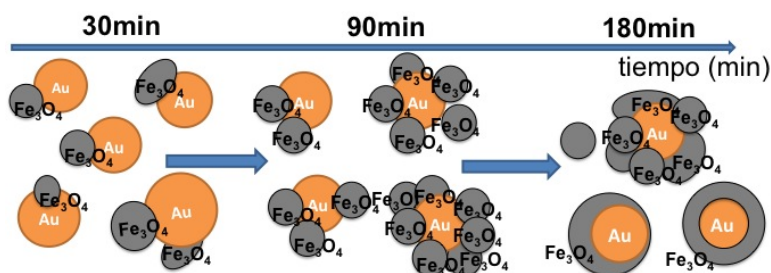


Figura 3.9: Esquema del mecanismo de formación de las diferentes nanoestructuras de Au-Fe₃O₄.

tras varias horas de reacción confirma que la capa de Fe₃O₄ impide el crecimiento de las semillas de Au.

La evolución de la estructura tipo mancuerna a la tipo flor también ha sido observada por Sun et al. [76]. Se ha sugerido que una vez el Fe₃O₄ comienza a nuclear entorno a la superficie del Au, tiene lugar una transferencia de electrones desde las NPs de Au hacia las de Fe₃O₄ con las que se encuentran conectadas. Como consecuencia se produce una deficiencia de electrones en el resto de las caras del Au. Esta deficiencia es compensada por el medio disolvente (de carácter polar) en el que se encuentran las NPs permitiendo la nucleación de nuevas NPs de Fe₃O₄ en las caras restantes del Au dando lugar a la estructura tipo flor [76]. Sin embargo, existe cierta controversia entorno al mecanismo de formación propuesto ya que recientemente, y mediante medidas de absorción transitoria ultra-rápida, Korobchevskaya et al. han comprobado que no se produce una transferencia de carga significativa en las intercaras de NPs de Au-Fe₃O₄ [79]. Y. Wei et al. [70] han sido capaces de sintetizar NSs de Au-Fe₃O₄ tanto en presencia de disolventes polares y no polares incluso cambiado la longitud de la cadena carbonada. Por tanto, la nucleación de varias NPs de Fe₃O₄ sobre un único núcleo de Au podría justificarse a partir de la existencia de múltiples dominios con distintas orientaciones cristalinas (véase la imagen de alta resolución de la Figura 3.8b)) a partir de las cuales crecen cada uno de los pétalos de Fe₃O₄.

3.3.2 Propiedades plasmónicas

Las NPs metálicas exhiben una respuesta óptica cuando son irradiadas con un campo electromagnético. Se produce una oscilación colectiva de los electrones de conducción como resultado de su interacción con el campo eléctrico alterno de la radiación electromagnética incidente. Este movimiento de electrones, que puede observarse en NPs debido al confinamiento geométrico de los electrones de conducción, es el responsable de la aparición de una banda de absorción conocida como banda de resonancia de plasmones de superficie (SPR). En particular, NPs de metales nobles muestran su banda de absorción en la región visible del espectro electromagnético.

En este trabajo, se ha medido la respuesta óptica de los distintos sistemas de NPs de Au-Fe₃O₄. Se ha comprobado que la presencia de Fe₃O₄ provoca no solo un desplazamiento de la banda de absorción sino que además produce una disminución de su intensidad como consecuencia de un amortiguamiento electrónico en la intercara del Au-Fe₃O₄. Finalmente, los espectros han sido simulados de acuerdo con la teoría de Mie permitiendo por tanto establecer una conexión directa entre el desplazamiento y la disminución del pico SPR con las distintas concentraciones, tamaños y morfologías de las diferentes NSs de Au-Fe₃O₄ sintetizadas a lo largo de esta investigación. Como se muestra a continuación, los espectros simulados se ajustan razonablemente bien a los medidos experimentalmente

3.3.2.1 Influencia de los parámetros de reacción

Influencia de la concentración de precursores

En la Figura 3.10a) se muestran las bandas de absorción en el rango de 400-850 nm de los espectros Vis-NIR (región del visible-infrarrojo cercano) de las NPs de Au, Au:Fe 1:1, Au:Fe 1:3 y Fe₃O₄ dispersas en hexano. El espectro correspondiente a las NPs de 6 nm de Au exhibe un pico SPR a 524 nm, valor típico que registran NPs esféricas de oro puro de unos pocos nanómetros. En cuanto las NPs de Fe₃O₄, no se observa pico de absorción sino que tan solo un insignificante hombro entorno a 480 nm asociado a un proceso de excitación de pares Fe³⁺- Fe³⁺ [80]. Sin embargo, las NSs de Au-Fe₃O₄ cuyas concentraciones iniciales de precursores son de 1:1 y 1:3 (Au:Fe), muestran un desplazamiento de la banda de absorción registrando unos picos bien definidos a 542

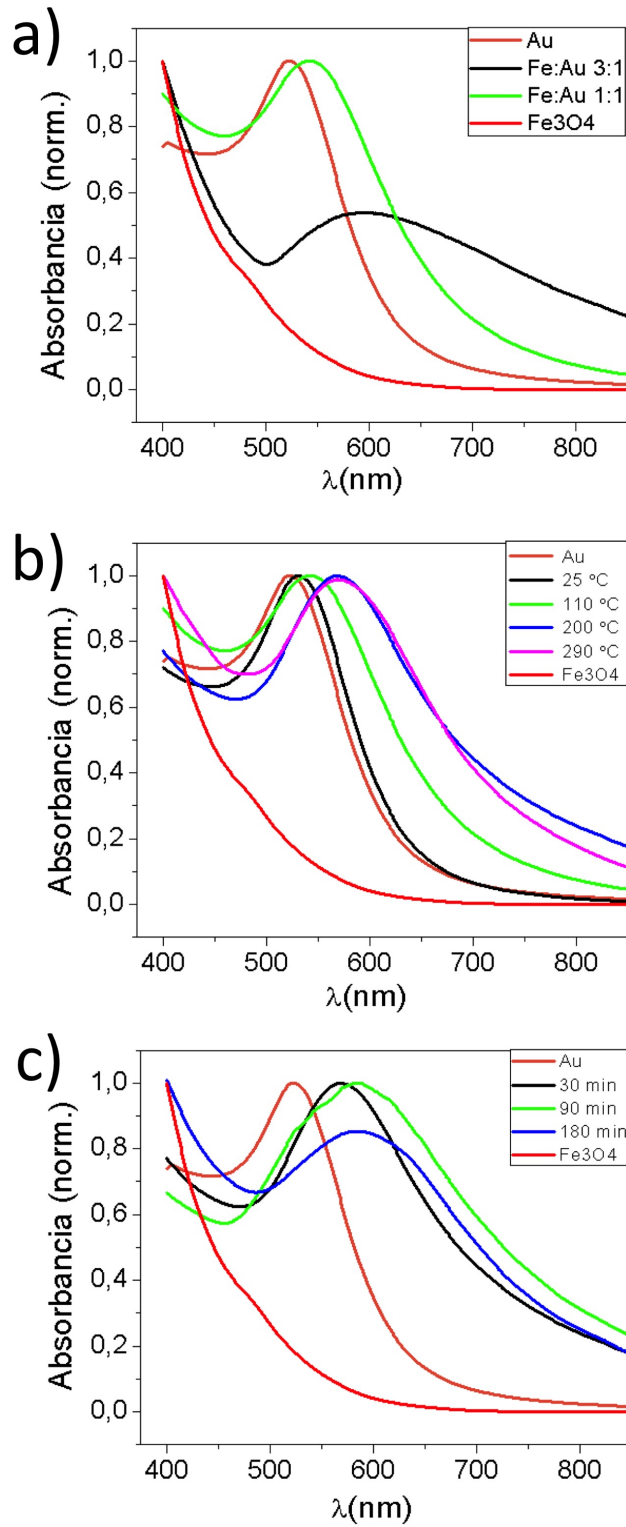


Figura 3.10: Bandas de absorción de los espectros Vis-NIR de las NPs de Au, Fe₃O₄ y Au-Fe₃O₄ para: (a) Las concentraciones iniciales de Au:Fe de 1:1 y 1:3. (b) Las diferentes temperaturas de inyección del precursor de hierro. (c) Los diferentes tiempos de reflujo.

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

nm y 592 nm respectivamente. Típicamente, un desplazamiento del pico SPR puede derivarse principalmente de la interacción entre diferentes NPs, de un cambio en su morfología (mayor relación de aspecto) o de la modificación de la función dieléctrica del medio en que se encuentran las NPs [60]. En este trabajo, todos los sistemas de NPs estudiados fueron previamente dispersados en hexano evitando así su aglomeración. Además, como pudo comprobarse en las imágenes de TEM de la Figura 3.3, estas NPs son prácticamente esféricas. Por lo tanto, este desplazamiento únicamente puede deberse o bien a variaciones en la función dieléctrica local en el entorno del Au o bien a interacciones interfaciales entre las NPs de Au y de Fe₃O₄, interacciones que causarían una deficiencia de electrones en la superficie del Au [76]. Sin embargo, la segunda opción es menos probable ya que mediante medidas de absorción transitoria ultra-rápida (espectroscopia de femtosegundos), se ha demostrado que apenas hay transferencia de carga en intercaras de NPs de Au-Fe₃O₄ [79].

En el caso de las NPs de Au-Fe₃O₄, cuya concentración inicial de precursores es de 1:3 (Au:Fe), se observa un desplazamiento del pico de absorción de mas de 60 nm respecto de las NPs de Au puro. Recientemente, Mezni et al. [69] han reportado un desplazamiento de 40 nm en NPs formadas por núcleos de Au de 90 nm decoradas con NPs de Fe₃O₄ de 7 nm. Por otra parte, tanto la inhomogeneidad de la capa formada por NPs de Fe₃O₄ [69] o el hecho de que estas recubran por completo el núcleo de Au parecen ser los responsables de la disminución de la intensidad del pico SPR. Dicha disminución así como un notable ensanchamiento del pico también podría verse influenciado por la propia disminución de tamaño de las NPs de Au, especialmente para aquellas que presentan un tamaño inferior a 5 nm [81].

Influencia de la temperatura de reacción

En la Figura 3.10b) se muestran los espectros de absorción para los sistemas obtenidos a partir de las distintas temperaturas a las que el precursor de hierro fue inyectado en la reacción. En primer lugar, se puede notar que los picos SPR se desplazan hacia longitudes de onda mayores a medida que se eleva la temperatura de inyección del precursor de Fe, alcanzando un valor de 571 nm cuando su inyección se produce a 290 °C. Como se mencionó anteriormente, la inyección del precursor de Fe a temperaturas

mas elevadas da lugar a un aumento del tamaño medio de las NPs de Au. Por tanto, cuando el precursor de Fe_3O_4 es añadido a la reacción, las NPs de Au poseen una mayor superficie para favorecer la nucleación del Fe. Esto implica una mayor superficie donde el Au esta en contacto con el Fe_3O_4 , en donde su entorno local dieléctrico se esta viendo modificado.

Cabría pensar que el desplazamiento que experimenta el pico de resonancia está vinculado al crecimiento de las NPs de Au. Sin embargo, la inyección del precursor de hierro a temperatura ambiente da lugar a la formación de NPs de un tamaño medio de $d_{25^\circ\text{C}} = 12,6 \pm 7,2$ nm y en este caso, apenas se observa un desplazamiento del pico de resonancia de 6 nm respecto del medido para las NPs de Au.

Influencia del tiempo de reflujo

Los espectros de Vis-NIR de las NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ preparadas bajo distintos tiempos de reacción se presentan en la Figura 3.10c). Después de 30 minutos de reacción, el sistema de NPs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ con estructura de mancuerna muestra un desplazamiento de la banda de absorción hasta 569 nm. Este desplazamiento se ve incrementado para tiempos de reacción mayores, donde el espectro asociado a las NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ tipo flor registra su valor máximo a 583 nm. Parece ser que la nucleación de nuevas NPs de Fe_3O_4 entorno a las múltiples caras de la NPs de Au provoca un incremento de la función dieléctrica de su entorno. Después de 180 minutos, y a pesar de que las NPs de Au se encuentran completamente rodeadas por una capa homogénea formada por NPs de Fe_3O_4 , no se observa mayor desplazamiento (584 nm). Sin embargo, merece la pena notar que se produce una disminución de la intensidad del pico de absorción. Esta atenuación confirma que con el tiempo, las NPs de Fe_3O_4 han formado una capa homogénea entorno a la superficie del Au causando un mayor amortiguamiento electrónico en toda la intercara de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$.

En resumen, se ha demostrado experimentalmente que la variación del entorno local dieléctrico de las NPs de Au provoca un desplazamiento en el pico de absorción óptica hacia longitudes de onda mayores y que en este caso concreto el desplazamiento depende tanto de la superficie de Au que este recubierta por Fe_3O_4 como del espesor de este recubrimiento. Con el fin de realizar una estimación cuantitativa, como se muestra a

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

continuación, los espectros de absorción han sido modelados de acuerdo con la teoría de Mie.

3.3.2.2 Simulación de los espectros de absorción

En esta sección se describen los cálculos que se llevaron a cabo con el propósito de conocer en mayor profundidad el papel que desempeña el Fe₃O₄ en la variación de las propiedades ópticas del Au. Los espectros de absorción de las NSs de Au-Fe₃O₄ fueron ajustados siguiendo la Teoría de Mie, que describe la respuesta no-lineal óptica de una NP esférica.

La función dieléctrica del oro puede expresarse como la suma de las contribuciones de la intra-banda y de la inter-banda [82].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{intra}(\omega) + \epsilon_{inter}(\omega) \quad (3.2)$$

Considerando el modelo de Drude-Lorentz-Sommerfeld donde los electrones de conducción son tratados como un gas de electrones libres, el término de la intra-banda puede reescribirse como:

$$\epsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}\right) + \epsilon_{inter}(\omega), \quad (3.3)$$

donde γ representa la constante de amortiguamiento en las transiciones intra-banda y $\omega_p^2 = (ne^2/\epsilon_0 m_e)$ es la frecuencia del plasma que depende de la densidad de electrones (n), de la permitividad del vacío y de la masa efectiva de electrones (m_e). Cuando el radio de la partícula es del mismo orden de magnitud que la amplitud de las oscilaciones, el recorrido libre medio de los electrones se ve alterado por colisiones en la superficie. Esto provoca un incremento de la constante de amortiguamiento dado por:

$$\gamma(R) = \gamma_{bulk} + C \frac{v_F}{R}, \quad (3.4)$$

siendo γ_{bulk} es la constante de amortiguamiento del material masivo, v_F la velocidad de

3.3 Resultados y discusión

Fermi, R el radio de la NP y C es un parámetro que incluye detalles del proceso de scattering [83].

Por simplicidad se puede asumir, si el tamaño de las NPs es $R > 0,5$ nm (como es el caso de todas las muestras estudiadas en este trabajo), que las transiciones interbanda son independientes del tamaño de las NPs [84]. Por lo tanto, cuando $R \rightarrow \infty$, la ecuación 3.3 puede escribirse en términos del $\epsilon_{bulk}(\omega)$, el cual puede ser estimado experimentalmente, de la siguiente manera:

$$\epsilon_{bulk}(\omega) = (1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{bulk}\omega}) + \epsilon_{inter}(\omega) \quad (3.5)$$

Despejando $\epsilon_{inter}(\omega)$, y sustituyendo las ecuaciones 3.4 y 3.5 en la ecuación 3.3 se obtiene la siguiente expresión:

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon_{bulk}(\omega) + (\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{bulk}\omega}) - (\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i(\gamma_{bulk} + C\frac{v_F}{R})\omega}) \quad (3.6)$$

Mediante esta expresión y con la ayuda de los parámetros ópticos del oro masivo tomados de la referencia [85], se obtiene finalmente la función dieléctrica de las NPs de Au. A partir de esta función, se puede estimar el coeficiente de extinción (Q_{ext}) óptica de un sistema de NPs de Au:

$$Q_{bulk} = 4\frac{2\pi}{\lambda}R\epsilon_m^{1/2} \times Im\{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}\}, \quad (3.7)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz, R es el radio medio del sistema de NPs, ϵ_1 la función dieléctrica de las NPs de Au y ϵ_2 la del medio en donde las NPs permanecen dispersas.

Sin embargo, para el caso en el que se tienen NSs de Au-Fe₃O₄, también se ha de tener en cuenta la función dieléctrica del Fe₃O₄. En un modelo simple, se puede aproximar la función dieléctrica del medio considerando ϵ_2 como una combinación lineal de los medios que rodean al oro, es decir, del hexano y del Fe₃O₄ ya que estos alteran

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

parcialmente el entorno local dieléctrico de las NPs de Au. En tal caso, la expresión 3.7 puede reescribirse como:

$$Q_{bulk} = 4 \frac{2\pi}{\lambda} R \epsilon_m^{1/2} \times Im \left\{ \frac{\epsilon_c - (a\epsilon_m + (1-a)\epsilon_s)}{\epsilon_c + 2(a\epsilon_m + (1-a)\epsilon_s)} \right\}, \quad (3.8)$$

donde ϵ_m es la constante dieléctrica del hexano ($\epsilon_m = 1.89$), ϵ_s es la función dieléctrica del óxido de hierro extraída de la referencia [86], ϵ_c la del Au y a un parámetro de ponderación. Llamaremos esta aproximación a partir de ahora 'modelo 1'.

Desafortunadamente, este modelo no reproduce correctamente el comportamiento de las NPs cuya concentración inicial de precursores era de 1:3 (Au:Fe), donde la mayoría de las NPs de Au se encuentran prácticamente rodeada por una capa de Fe₃O₄. Tampoco reproduce el comportamiento de las NSs tipo flor y núcleo-corteza. En consecuencia, y con el fin de analizar correctamente la respuesta óptica de estos tres sistemas, se ha empleado un nuevo modelo a partir de la siguiente expresión [87]:

$$Q_{bulk} = 4 \frac{2\pi}{\lambda} R \epsilon_m^{1/2} \times Im \left\{ \frac{(\epsilon_s - \epsilon_m)(\epsilon_c + 2\epsilon_s) + f(\epsilon_c - \epsilon_s)(\epsilon_m + 2\epsilon_s)}{(\epsilon_s + 2\epsilon_m)(\epsilon_c + 2\epsilon_s) + f(2\epsilon_s - 2\epsilon_m)(\epsilon_c - \epsilon_s)} \right\} \quad (3.9)$$

Mediante este modelo (al que llamaremos modelo 2) la muestra es considerada como un sistema de NPs bimetálicas con estructura núcleo-corteza donde f es un parámetro que denota la fracción de volumen que ocupa el núcleo, en este caso de Au. Esta modelo ha sido probado recientemente por Comin et al. [72] en heterodímeros de Au-Fe₃O₄ donde el espectro simulado reproducía correctamente la banda de absorción medida experimentalmente.

Influencia de la concentración de precursores

En Figura 3.11 se representan, mediante símbolos abiertos, los espectros simulados superpuestos sobre aquellos obtenidos experimentalmente. Mientras que el espectro simulado de la muestra preparada bajo la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:1 se ajusta bastante bien al experimental, la preparada bajo la relación molar 1:3 se

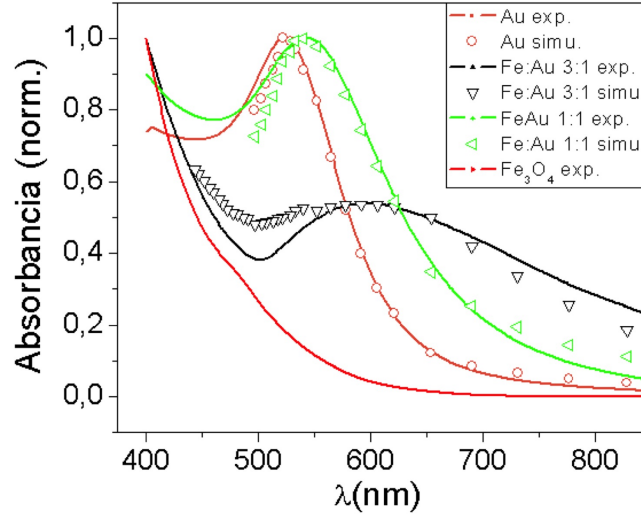


Figura 3.11: Bandas de absorción de los espectros Vis-NIR de las NPs de Au, Fe_3O_4 y $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ para las concentraciones iniciales de Au:Fe de 1:1 y 1:3. Las líneas sólidas corresponden a las medidas experimentales mientras que los símbolos abiertos muestran el ajuste obtenido a partir de los modelos empleados.

muestra ligeramente diferente entorno $\lambda = 500$ nm. Esta diferencia se ha atribuido a variaciones en la función dieléctrica empleada para ajustar el espectro de las NPs de Fe_3O_4 en comparación con la curva experimental. Esto se debe a que los valores del índice de refracción que se obtienen dependen fuertemente de las técnicas y/o condiciones experimentales, del estado de oxidación y del método analítico utilizado para su determinación [88].

Las simulaciones fueron llevadas a cabo manteniendo como parámetro constante el tamaño de las NPs (obtenido a partir de las imágenes de TEM) mientras que los parámetros C , a y f de las ecuaciones 3.8 y 3.9 fueron variados. En el Cuadro 3.1 se recogen los valores obtenidos. Generalmente, el parámetro C toma valores entorno a 0,8-0,9 aunque se ha justificado teóricamente que puede estar comprendido entre 0,1-2 [83]. Sin embargo, este valor es ligeramente superior en la muestra preparada bajo la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:3. Esta diferencia puede ser causada por un mayor amortiguamiento de electrones en la interacción de las NPs de Au y Fe_3O_4 que forman la nanoestructura, lo que también provocaría un ensanchamiento de la banda de absorción. Por otra parte, el valor del parámetro f indica que el 29 % del volumen de

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

	Sample	Model	f	C	a
	pure Au	1	-	0.9	1
Initial molar ratio	Au:Fe 1:1	1	-	1.3	0.9
	Au:Fe 1:3	2	0.29	2.3	-
Reaction temperature	25 °C	1	-	1.9	0.97
	110 °C	1	-	1.3	0.9
	200 °C	1	-	1.8	0.71
	290 °C	1	-	2.6	0.69
Refluxing time	30min (dumbbell)	1	-	1.8	0.71
	90 min (flower)	2	0.38	2.1	-
	180 min (core-shell)	2	0.36	2	-

Cuadro 3.1: Parámetros libres empleados para la modelización de los espectros de absorción Vis-NIR medidos experimentalmente para las NPs de Au y para las distintas nanoestructuras de Au-Fe₃O₄.

la nanoestructura proviene del Au. Sin embargo, en base a los tamaños de las NPs de Au-Fe₃O₄ estimados a partir de las imágenes de TEM, solamente el 10 % del volumen proviene de la NPs de Au. Esta diferencia principalmente reside en el hecho de que el núcleo de Au no se encuentra homogéneamente recubierto por la corteza de Fe₃O₄ sino que este se encuentra desplazado desde del centro hacia la superficie.

Influencia de la temperatura de reacción

Los espectros de absorción de la Figura 3.12 fueron simulados de acuerdo al modelo 1. Estos espectros se ajustan con mayor precisión para valores mas pequeños del parámetro a a medida que la temperatura de inyección del precursor de hierro va aumentando (véase Cuadro 3.1). Recordemos que este parámetro es una constante que provee información acerca de la porción de superficie de Au que no se encuentra rodeada por el Fe₃O₄. Por ejemplo, para el caso en el que el Fe(CO)₅ es añadido a la reacción a $T = 25$ °C, el espectro se ajusta apropiadamente cuando $a = 0.97$. Este valor resulta ser bastante razonable ya que como se dedujo de las medidas de ICP, la contribución atómica de Fe a la muestra tan solo alcanzaba el 6 % por lo que gran parte de la superficie de cada

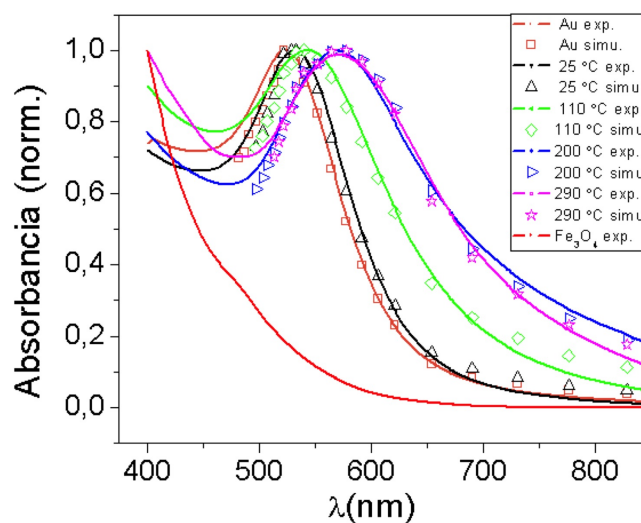


Figura 3.12: Bandas de absorción de los espectros Vis-NIR de las NPs de Au, Fe₃O₄ y Au-Fe₃O₄ para las diferentes temperaturas de inyección del precursor de hierro. Las líneas sólidas corresponden a las medidas experimentales mientras que los símbolos abiertos muestran el ajuste obtenido a partir de los modelos empleados.

NP de Au permanece sin recubrir.

Merece la pena mencionar que en la muestra cuyo precursor de hierro era añadido a la reacción a $T = 290\text{ °C}$, el ajuste ofrecía un valor del parámetro $C = 2,6$ por encima del rango (0,1-2) teóricamente justificado [83]. Puesto que la única diferencia con el resto de las muestras es que ésta registra mayor valor del tamaño medio de las NPs, es altamente improbable que el ensanchamiento del pico de resonancia esté en este caso causado por una mayor amortiguamiento electrónico en la intercara de Au-Fe₃O₄. Sin embargo, si se realiza un nuevo ajuste tomando el tamaño de partícula como un parámetro variable, se obtienen valores razonables del parámetro $C = (1,2-1,8)$ para valores del radio comprendidos entre $R = 3-4\text{ nm}$. La explicación reside en el hecho de que, como se dijo anteriormente, las NPs de Au crecen para reducir su elevada energía superficial y lo hacen a expensas de las NPs mas pequeñas. Sin embargo, cuando el precursor de Fe es añadido a la reacción, este proceso, que es de cinética lenta, aún no se ha completado por lo que en la reacción todavía cohabitan NPs de diversos tamaños. Este fenómeno se ve acentuado a medida que la temperatura de inyección es mas elevada, ya que el crecimiento de las Au es mayor acrecentando las diferencias de tamaños entre

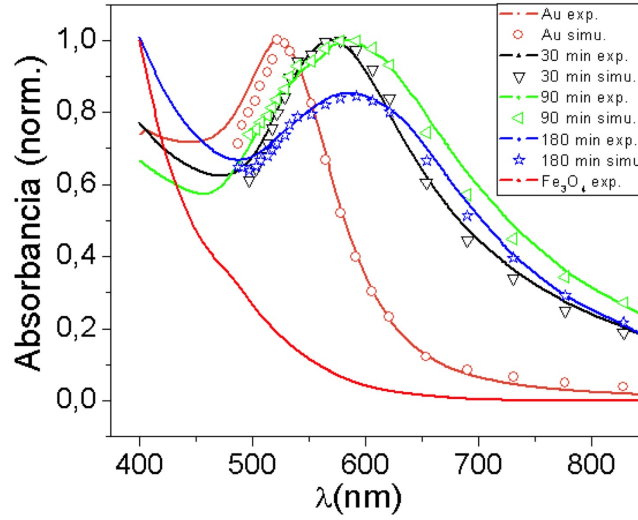


Figura 3.13: Bandas de absorción de los espectros Vis-NIR de las NPs de $\text{Au,Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ para los diferentes tiempos de reflujo. Las líneas sólidas corresponden a las medidas experimentales mientras que los símbolos abiertos muestran el ajuste obtenido a partir de los modelos empleados.

las NPs mas grandes y mas pequeñas. Estas NPs pequeñas, que aún se encuentran en la reacción tras la nucleación de Fe_3O_4 , son en este caso las principales responsables del ensanchamiento del pico de resonancia.

Influencia del tiempo de reflujo

La respuesta óptica de las NSs tipo mancuerna fueron simuladas con ayuda del modelo 1 mientras que las tipo flor y tipo núcleo-corteza fueron ajustadas con el modelo 2. En este último caso, ambos sistemas fueron considerados como NSs formadas por dos esferas concéntricas (Au rodeado de Fe_3O_4). Los tres espectros simulados se muestran representados por símbolos abiertos en la Figura 3.13 y se ajustan bastante bien a los medidos experimentalmente. En el caso de las NPs del tipo mancuerna, aproximadamente el 30 % de la superficie de la partícula de Au se encuentra en contacto con Fe_3O_4 . En cuanto a los valores de la fracción de volumen de oro extraídos de la simulaciones, ($f_{\text{flor}} = 38\%$ y $f_{\text{núcleo-corteza}} = 36\%$), resultan ser mayores que aquellos calculados a partir de los tamaños obtenidos de las imágenes de TEM ($f_{\text{flor}} = 6\%$ y $f_{\text{núcleo-corteza}} = 20\%$). En el caso de las NSs del tipo núcleo-corteza, los resultados experimentales

se encuentran en concordancia con los extraídos a partir del modelo. La pequeña diferencia es perfectamente asumible y puede derivarse tanto de inhomogeneidades en el recubrimiento de Fe_3O_4 como en la morfología de la muestra. Sin embargo, en el caso de las NSs del tipo flor la diferencia es bastante mayor. Aunque aparentemente las imágenes de TEM muestren que los pétalos de Fe_3O_4 recubren prácticamente todo el Au, parece ser que una parte significativa del núcleo permanece sin recubrir. Además, el recubrimiento es tremendamente inhomogéneo especialmente en las regiones donde los pétalos formados por NPs de Fe_3O_4 se tocan. Por todo ello, el modelo 2 tampoco parece describir con precisión las NSs del tipo flor mediante su aproximación estructural a tipo núcleo-corteza por un modelo más complejo deben ser explorados.

3.3.3 Propiedades magnéticas

3.3.3.1 Influencia de los parámetros de reacción

Influencia de la concentración de precursores

En la Figura 3.14a) se muestra la dependencia de la imanación con la temperatura medida bajo un campo magnético aplicado de 25 Oe tras enfriar la muestra en ausencia (ZFC) y en presencia del campo (FC). Las curvas ZFC de los sistemas de NPs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ con concentración inicial de precursores de 1:1 y 1:3 (Au:Fe) y de las NPs de Fe_3O_4 exhiben valores máximos a 52 K, 104 K y 110 K respectivamente. A partir de estos valores, que podemos asociar con las temperaturas de bloqueo, y en base a la ley de Néel-Arrhenius, se puede estimar la anisotropía efectiva del sistema. Cuando se cumple el siguiente criterio $25k_B T_B \leq K_{ef} \langle V \rangle$; donde K_{ef} es la constante de anisotropía efectiva, $\langle V \rangle$ el volumen medio de las partículas, k_B la constante de Boltzmann y T_B la temperatura de bloqueo, el sistema se encuentra en el régimen ferromagnético [89]. Mediante los valores de las temperaturas de bloqueo y del volumen medio calculado a partir de los tamaños obtenidos de las imágenes de TEM, K_{ef} puede ser estimada. Los valores de K_{ef} para las muestras preparadas bajo la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:1 y 1:3 son: $1,29 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ y $0,895 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ respectivamente mientras que $K_{ef} = 1,45 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ para las NPs de 8 nm de Fe_3O_4 . Estos valores resultan ser aproximadamente diez veces superiores a los reportados para la magnetita en material masivo, siendo este $K_{ef} = 1,1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [89]. Estas diferencias pueden

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

ser atribuidas a efectos de superficie donde a escala nanométrica tienden fuertemente a aumentar la anisotropía efectiva del sistema [90]. La anisotropía efectiva asociada a una partícula esférica puede estimarse a partir de la siguiente expresión fenomenológica [91]:

$$K_{ef} = K_b + \frac{6}{D}K_s, \quad (3.10)$$

donde D es el diámetro de la partícula y K_b y K_s las constantes de anisotropía del material masivo y de superficie respectivamente que toman valores distintos debido a las diferentes simetrías locales entre los átomos del núcleo de una NP y los que se encuentran en la frontera. Para partículas de unos pocos nanómetros, el número de átomos que residen en la superficie crece considerablemente con respecto a aquellos que se encuentran en el núcleo lo que puede conllevar un aumento de la anisotropía efectiva de más de un orden de magnitud con respecto a la del material masivo [92].

Dicho aumento también puede venir provocado por interacciones entre partículas, donde a sus vez son responsables del desplazamiento del máximo en la curva ZFC hacia temperaturas mayores [93]. Además, en las NSs de Au-Fe₃O₄, también existe la posibilidad de que se forme una capa de espines desordenados con un comportamiento tipo vidrio de espín a causa de las tensiones inducidas en la superficie de contacto de las NPs de Au y Fe₃O₄ [65]. Por todo ello, estos valores tan solo pueden tomarse como una mera aproximación de la K_{ef} .

En la Figura 3.14b) se presentan los ciclos de histéresis de ambos sistemas de NPs de Au-Fe₃O₄ junto con 2 grupos de NPs de Fe₃O₄ de 5 y 8 nm medidos a 5 K bajo un campo aplicado de 50.000 Oe. Los valores obtenidos para la imanación de saturación (M_s) fueron de 62 emu/g y 70 emu/g para las muestras preparadas bajo la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:1 y 1:3, mientras que para las NPs de 5 y 8 nm de Fe₃O₄ se obtuvieron valores de 54 emu/g y 81 emu/g respectivamente. Todos los valores fueron reescalados a la masa de óxido de hierro y corregidos mediante la sustracción de la contribución de los surfactantes. La cantidad de surfactante presente en la muestra fue estimada a partir de un análisis termogravimétrico similar al de la Figura 3.7. Tras el análisis se pudo observar que la contribución en peso del surfactante era de 7,8 % y 6,9 % para las muestras preparadas bajo la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:1 y 1:3

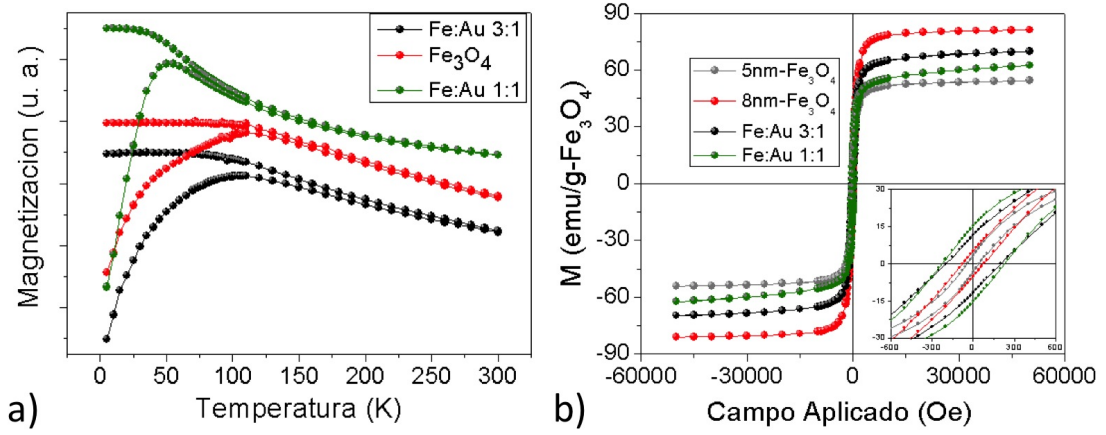


Figura 3.14: (a) Curvas ZFC-FC de nanopartículas de 8 nm de Fe_3O_4 y de las nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ preparadas bajo la relación molar inicial entre Au:Fe de 1:1 y 1:3. (b) Ciclos de histéreis medidos a 5 K bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe. El insertado de la figura resalta en comportamiento ferromagnético de las muestras.

mientras que para en las muestras formadas por NPs de 5 y 8 nm de Fe_3O_4 contribuían en un 29 % y un 13,5 % respectivamente.

Mientras que las NPs de 8 nm de Fe_3O_4 presentan un valor de M_s próximo al tabulado para el material masivo a bajas temperaturas (≈ 92 emu/g), los valores de M_s asociados tanto a las NPs de 5 nm de Fe_3O_4 como a las NSs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ (comparando a 50.000 Oe ya que en algunos casos aún no se ha alcanzado la saturación) son significativamente inferiores. En el caso de las NPs de 5 nm de Fe_3O_4 , esta disminución puede provenir de un aumento del número de átomos localizados en la superficie dando lugar a un elevado desorden de espines en dicha región [94, 95]. Sin embargo, en el caso de los sistemas formados por NPs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$, esta reducción puede atribuirse parcialmente a interacciones magnéticas entre los átomos de la intercara de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$. Las tensiones generadas durante el crecimiento epitaxial del hierro sobre la superficie del oro, pueden dar lugar a la formación de una capa con un comportamiento tipo vidrio de espín en la superficie de contacto entre las NPs de Au y de Fe_3O_4 , lo que implicaría un cambio en la anisotropía de superficie y un decremento del valor de imanación [65].

El hecho de que sea más difícil alcanzar el valor de saturación en las NSs de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ que las NPs de 5 y 8 nm de Fe_3O_4 apoya la existencia de este comportamiento tipo vidrio de espín. Otra evidencia de este fenómeno es el aumento que experimenta el campo

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

coercitivo (H_c) en las NPs de Au-Fe₃O₄ (valores entorno a 250 Oe) respecto de los valores obtenidos para las NPs de Fe₃O₄. Dichos valores se encuentran en concordancia con aquellos reportados en [66] donde NPs de 4nm-Au-9nm-Fe₃O₄ y de 6nm-Au-9nm-Fe₃O₄ presentan valores de H_c entorno a 150-300 Oe. Cabe destacar que este incremento no puede ser justificado a través de efectos de superficie ya que tanto NPs de Fe₃O₄ de un tamaño medio superior (8 nm) como las de uno inferior (5 nm), sintetizadas bajo las mismas condiciones, presentaban en ambos casos valores mas pequeños de H_c , comprendidos entre 50-85 Oe.

Por tanto, el aumento de la anisotropía magnética, del campo coercitivo y de la disminución de la imanación de saturación puede estar condicionado por la presencia de un comportamiento tipo vidrio de espín en la frontera de la superficie del Fe₃O₄ que se encuentra en contacto con el Au. Sin embargo, la contribución de las interacciones entre partículas puede también estar presente como se analizará mas adelante.

Influencia de la temperatura de reacción

En las Figura 3.15a) se muestran las curvas ZFC-FC medidas bajo un campo aplicado de 25 Oe de las NSs de Au-Fe₃O₄ sintetizadas tras inyectar el precursor de hierro en la reacción a $T = 25, 110, 200$ y 290 °C. Recordemos que la inyección del precursor de hierro a temperaturas elevadas da lugar a la formación de NPs de Au de mayor tamaño.

En primer lugar, se puede ver como en las curvas ZFC la imanación aumenta rápidamente hasta alcanzar su valor máximo, lo que sugiere la presencia de una estrecha distribución de tamaños de las NPs de Fe₃O₄ que forman las NSs. Otro aspecto a destacar es que aquellas muestras en las que el precursor de hierro se inyecta en la solución por encima de su temperatura de ebullición (103 °C), exhiben valores muy parecidos de la temperatura de bloqueo ($T_{B(120^\circ C)} = 52$ K, $T_{B(200^\circ C)} = 55$ K y $T_{B(290^\circ C)} = 60$ K). Además, los ciclos de histéresis de estas 3 muestras (3.15b)) presentan valores próximos de M_r y M_s por lo que se puede concluir que las propiedades magnéticas son independientes del tamaño de las NPs de Au.

Por el contrario, la muestra obtenida a partir de la inyección del precursor de hierro a 25 °C, posee una $T_B = 18$ K. Esta disminución junto con el fuerte decaimiento del valor de imanación en la curva FC desde 5 K hasta su T_B sugieren la presencia de

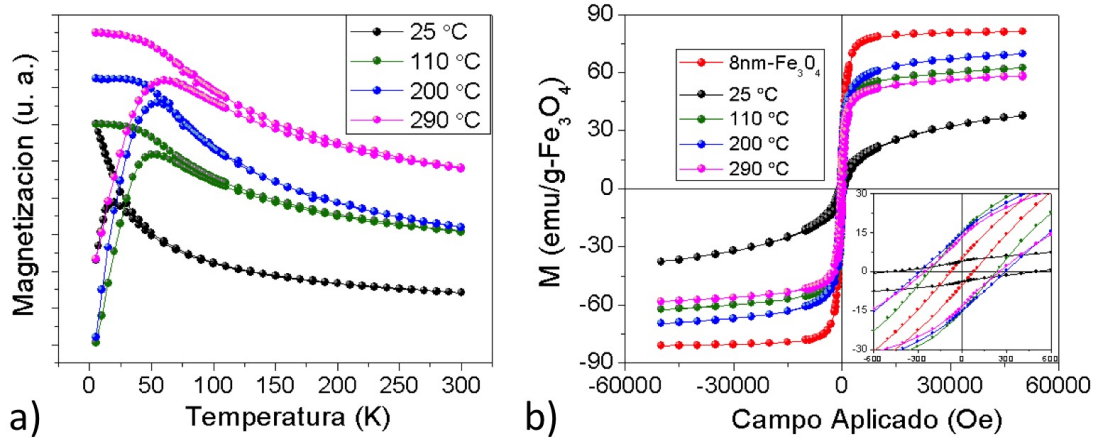


Figura 3.15: (a) Curvas ZFC-FC de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ preparadas a partir de la inyección del precursor de hierro a 25 °C, 110 °C, 200 °C y 290 °C. (b) Ciclos de histéresis medidos a 5 K bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe. El insertado de la figura resalta en comportamiento ferromagnético de las muestras.

pequeñas NPs, las cuales se comportan como un sistema superparamagnético. En el ciclo de histéresis puede verse como incluso a campos elevados, el sistema se encuentra lejos de la saturación. Esto puede provenir de un aumento de la anisotropía de superficie ya que en este caso, la mayor parte del óxido de hierro se encuentra en contacto con las NPs de Au formando una fina capa. Este fenómeno también se ve apoyado por un mayor aumento del H_c de 500 Oe. No obstante, la fuerte caída que experimenta la imanación en la región de irreversibilidad de la curva FC junto al reducido valor de imanación a campos elevados y la baja aproximación a la saturación observados en la curva de histeresis, pueden atribuirse también a la posible presencia de una fase paramagnética asociada al comportamiento de las NPs de Fe₃O₄ más pequeñas.

De todos modos, como se puede apreciar en la Figura 3.6d), la muestra resulta ser bastante inhomogénea y no permite extraer mayores conclusiones.

Influencia del tiempo de reflujo

Por último, en la Figura 3.16a) se presentan las curvas ZFC-FC medidas a 25 Oe de las diferentes NSs de Au-Fe₃O₄ obtenidas tras mantener la reacción constante a 200 °C durante 30 minutos (estructura tipo mancuerna), 90 minutos (flor) y 180 minutos (núcleo-corteza). Las NSs tipo mancuerna presentan una $T_B = 55$ K, mientras que

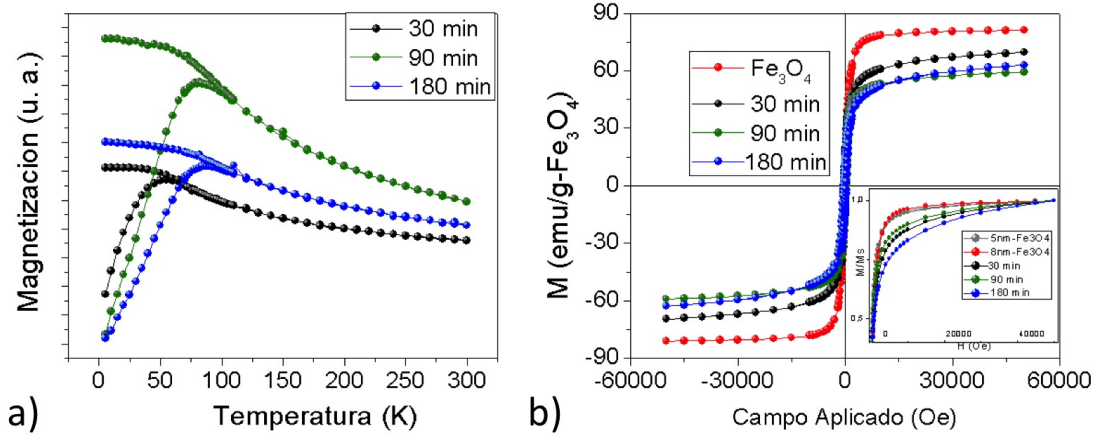


Figura 3.16: (a) Curvas ZFC-FC de nanopartículas de las nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ para los diferentes tiempos 30 minutos, 90 minutos y (c) 180 minutos de reflujo. (b) Ciclos de histéresis medidos a 5 K bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe. El insertado muestra el primer cuadrante del ciclo de histéresis.

los valores asociados a las NPs con estructuras tipo flor y núcleo-corteza aumentan significativamente alcanzando valores de 82 K y 88 K respectivamente. Considerando que el tamaño de las NPs de Fe₃O₄ que aparecen en estos 3 sistemas es bastante similar (véase Figura 3.8), este aumento de T_B puede deberse a un incremento del valor de la anisotropía magnética y que parece no estar relacionado con la morfología de las partículas [65]. Como ya se mencionó con anterioridad, el modo en que el hierro se nuclea sobre la superficie del oro induce tensiones en las intercaras de Au/Fe₃O₄. Estas tensiones se traducen en un desordenamiento de los espines en la intercaras y se comportan magnéticamente como un vidrio de espín, responsables de una elevada anisotropía magnética [65, 66]. En el caso de las NSs tipo flor, este fenómeno también puede ocurrir no solo en la superficie de contacto de Au/Fe₃O₄ sino también en las intercaras de los pétalos adyacentes de Fe₃O₄ ya que, como vimos en la imagen de alta resolución de TEM de la Figura 3.8b), estas partículas son altamente cristalinas y los átomos localizados en la intercara podrían estar magnéticamente frustrados. Sin embargo, el hecho de que en las NSs tipo núcleo-corteza presenten una T_B similar a la de las NSs tipo flor parece indicar que las interacciones en la intercara de Au/Fe₃O₄ son las que juegan un papel preponderante en el aumento de la anisotropía magnética.

Los ciclos de histéresis medidos a 5 K de las distintas NSs se encuentran representados

en la Figura 3.16b). En los tres casos se registran valores muy similares de M_r y M_s y todos ellos inferiores a los de las NPs de 8 nm de Fe_3O_4 . Los valores de H_c se encuentran comprendidos entre 220-290 Oe, siendo mayores que los que presentan las NPs de 5 y 8 nm de Fe_3O_4 . En el insertado de la figura, se puede apreciar que las NSs con estructuras tipo mancuerna y flor y especialmente las núcleo-corteza son mucho mas difíciles de saturar que las NPs de Fe_3O_4 . Esta situación evidencia nuevamente la presencia de una estructura desordenada de espines, donde un aumento del área de contacto entre las NPs de Au y de Fe_3O_4 (como es el caso de las NPs con estructura núcleo-corteza) hace al sistema mas difícil de alcanzar la saturación.

Curvas enfriando con campo

Una manera clásica de confirmar la existencia de una capa de espines desordenados en la superficie de Fe_3O_4 es mediante la presencia del fenómeno de polarización por canje (*exchange bias*). Este fenómeno se manifiesta como un desplazamiento horizontal de la curva de histéresis junto a un ligero aumento del valor del campo coercitivo y es muy común en nanoestructuras donde se dan interacciones de superficie entre dos capas de carácter magnético diferentes, típicamente ferro- y antiferromagnético [51].

Para la observación de este fenómeno basta con tener un sistema con dos fases magnéticas con distintas anisotropías donde una invierta su polarización al aplicar un campo determinado y la otra no. Esto sucede generalmente en sistemas de partículas magnéticas donde debido a la ruptura de simetría local, los espines que se encuentran en la superficie poseen un comportamiento magnético (mayor anisotropía magnética) distinto a los del núcleo. Entonces, mediante la aplicación de un campo magnético externo los espines del núcleo se invierten mientras que los que se encuentran en la región externa, en contacto directo con los de la superficie, no lo hacen ya que se encuentran anclados por la otra fase magnética de mayor anisotropía.

Las NPs de Fe_3O_4 sintetizadas en este trabajo no muestran polarización por canje mientras que las NPS de Au- Fe_3O_4 de tipo núcleo-corteza presentan un desplazamiento de $H_{ex} = 120$ Oe (Figura 3.17). Esto confirma una vez mas la presencia de una capa de espines desordenados en la superficie de contacto de las NPs de Au/ Fe_3O_4 que debido a que poseen una mayor anisotropía, anclan a los que se encuentran en el interior de

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

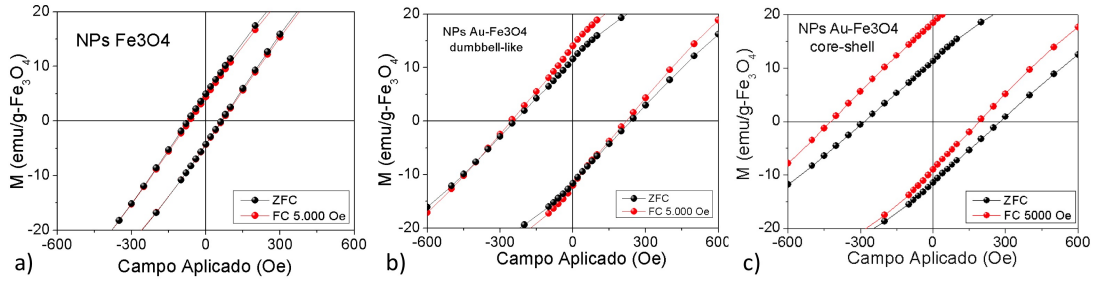


Figura 3.17: Zona aumentada de la región de histéresis de los ciclos medidos a 5 K bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe del sistema de NPs de (a) Fe₃O₄ y de Au-Fe₃O₄ con estructura (b) mancuerna y (c) núcleo-corteza tras enfriar en ausencia y en presencia de un campo de 5000 Oe.

la partículas de Fe₃O₄ siendo necesaria la aplicación un campo mayor para inducir la inversión de los espines [65].

Cabe mencionar que no se ha observado desplazamiento de la curva de histéresis del sistema de NPs tipo mancuerna. Esto puede deberse a que en ese caso, el número de espines que forman parte de la superficie de contacto entre Au/Fe₃O₄ sea muy pequeño en comparación que conforman el resto de la NP. Sin embargo en las NPs con estructura tipo núcleo-corteza, el Fe₃O₄ recubre todo el Au por lo que gran parte de sus átomos se encuentran en la superficie. Un fenómeno similar fue reportado por el grupo de G. Hadjipanayis donde comprobaron que NPs de γ -Fe₂O₃ de 18,7 nm huecas presentaban un valor del H_{ex} siete veces mayor que el observado por NPs γ -Fe₂O₃ 18,5 nm macizas [96].

3.3.3.2 Interacciones entre partículas

Hasta ahora, se ha comprobado que un aumento de la temperatura de bloqueo junto con un ensanchamiento del pico puede venir causado por un aumento de la anisotropía magnética como consecuencia de un compartimiento tipo vidrio de espín. No obstante, el comportamiento magnético de un sistema también viene condicionado por interacciones entre partículas [97, 98]. La presencia de dichas interacciones no solo afectan a la temperatura de bloqueo sino que además alejan al sistema, por encima de esta temperatura, del comportamiento ideal superparamagnético. A continuación se muestra

un estudio de como pueden afectar dichas interacciones en algunos de los sistemas de NPs de Au-Fe₃O₄ estudiados en este trabajo.

Curvas isotermas de imanación

En la Figura 3.18a) se muestran las curvas de isotermas de imanación para un sistema de NPs de Au-Fe₃O₄ tipo mancuerna cuya NPs magnéticas poseen un tamaño $d_{Fe_3O_4} = 6,2 \pm 1,2$ nm (véase Figura 3.8a)). Como era de esperar, los ciclos carecen de remanencia y coercitividad a partir de 100 K, valor que se encuentra por encima de $T_B = 55$ K.

Por consiguiente, en un sistema de NPs superparamagnéticas, el momento magnético para una determinada $T > T_B$ puede expresarse mediante una función de Langevin de la siguiente manera:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}, \quad (3.11)$$

donde μ es el momento magnético de cada partícula, M_s es la imanación de saturación y H el campo magnético aplicado. Ajustando el ciclo de histéresis medido a 300 K (insertado de la Figura 3.18a)) se obtiene que el momento magnético del sistema de NPs de Au-Fe₃O₄ de tipo mancuerna es aproximadamente $\mu = 3490\mu_B$.

En el caso de comportarse como un sistema superparamagnético ideal (partículas idénticas y sin interacciones entre ellas), las curvas de imanación reducidas representadas en función del H/T deben superponerse en una única curva (ley de escalamiento del superparamagnetismo) [89]. Como se aprecia en la Figura 3.18b) el escalado no es perfecto, muy probablemente debido a interacciones entre partículas o en la intercara de Au/Fe₃O₄ por lo que se deduce que el proceso de inversión de la imanación no tiene lugar de manera coherente en toda la partícula.

Si asumimos por tanto que existe una interacción entre partículas de carácter débil, según el modelo de Wohlfarth-Chantrell la susceptibilidad magnética, χ , de un grupo de NPs ultrafinas interactuantes puede describirse mediante la ley de Curie-Wiess de la siguiente forma [99]:

$$\chi = \frac{M_s^2(T)\rho V}{3k_B(T - T_0)}, \quad \text{para } k_B T > \mu H \quad (3.12)$$

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

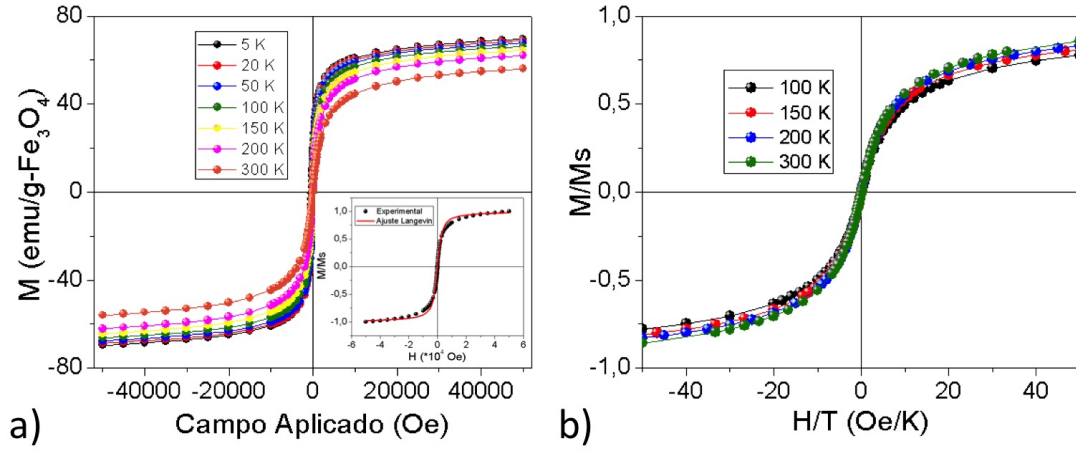


Figura 3.18: (a) Curvas de desimación obtenidas en el rango de temperaturas comprendido entre 5-300 K para un sistema de NPs de Au-Fe₃O₄ con estructura tipo mancuerna. En el insertado se muestra el ajuste a la curva de langevin del ciclo medido a 300 K. (b) Escalado de las curvas de desimación obtenidas para temperaturas superiores a la temperatura de bloqueo

donde M_s es la imanación espontánea, $\mu(=M_s\rho V)$ es el momento magnético de una partícula siendo V y ρ el volumen magnético de una NP de Fe₃O₄ y su densidad y T_0 es la temperatura análoga a la temperatura de Curie donde a partir de esta temperatura las interacciones entre partículas son despreciables frente a la energía térmica y el comportamiento se aproxima al de un material superparamagnético ideal. T_0 se obtiene del corte de $1/\chi \rightarrow 0$ con el eje x (temperatura) y en este caso se obtuvo un valor de $T_0 = 32$ K. La dependencia de $M_s(T)$ con la temperatura es debida a excitaciones de las ondas de espín en partículas monodominio a temperaturas finitas. A partir de la ecuación 3.12 se puede representar $(\chi(T-T_0))^{1/2} = \sqrt{\frac{V}{3k_B}}M_s(T)$ para $T > T_B$ como una función de T y extrapolar la curva hasta $T \rightarrow 0$ K para obtener $\sqrt{\frac{V}{3k_B}}M_s(0)$. Tomando el valor de M_s medido a bajas temperaturas se puede hallar el volumen medio de las NPs. Considerando las curvas de la Figura 3.18a) medidas a partir de 100 K se obtiene finalmente que el tamaño medio de las NPs magnéticas es de $D = 5,6$ nm. Estos valores son razonables en comparación con los obtenidos a partir de las imágenes de TEM ($D = 6,2$ nm) por lo que confirman el carácter débil de las interacciones magnéticas en el

sistema.

Curvas de termorremanencia

Otra forma de comprobar si existen interacciones entre partículas en el sistema es mediante las curvas de termorremanencia (TRM).

En la Figura 3.19 se muestran las curvas de la imanación remanente relativa (M_r/M_0) y de su primera derivada $-d(M_r/M_0)/dT$ frente a la temperatura para 3 grupos de NPs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ de estructura tipo mancuerna (negro), flor (verde) y núcleo-corteza (azul). Las curvas de remanencia fueron obtenidas tras saturar previamente las muestras a un campo de 50.000 Oe, muy superior a cualquier campo de interacción que pueda estar presente en el sistema. Se ha tomado como valor de M_0 el valor de la imanación obtenida a 5 K. Como se puede ver en el insertado de la figura, la remanencia decrece a medida que las fluctuaciones térmicas son capaces de hacer superar la barrera de energía de anisotropía. La derivada de M_r con respecto de la temperatura nos proporciona información acerca de la distribución de temperaturas de bloqueo ($pT_B(T_B)$) [100].

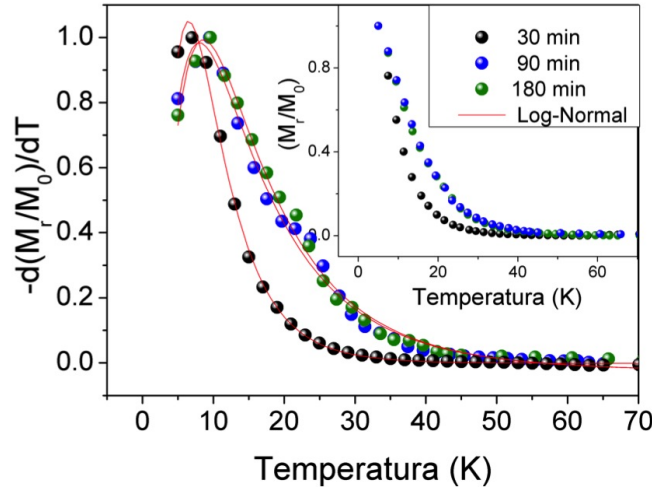


Figura 3.19: Derivada respecto de la temperatura de las curvas de remanencia normalizadas de las NPs de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ con estructura tipo mancuerna (negro), flor (azul) y núcleo-corteza (verde). Las líneas rojas continuas corresponden a un ajuste log-normal de cada una de las curvas. En el insertado se muestra la evolución de la remanencia con la temperatura.

Ya que esta se encuentra estrechamente vinculada a la distribución de tamaños, se puede ajustar a una función log-normal de la siguiente manera:

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

$$\frac{M_r}{M_0} = \int_T^\infty p_{T_B}(T_B) d(T_B), \quad (3.13)$$

donde la distribución de bloqueos es:

$$p_{T_B}(T_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}T_B\sigma} \exp\left(-\frac{\ln(T_B/T_{B0})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.14)$$

La líneas continuas de la Figura 3.19 muestran los perfiles de los ajustes obtenidos. Se han obtenido unas temperaturas medias de bloqueo de 8,9 K, 13,5 K y 13,9 K para las estructuras tipo mancuerna, flor y núcleo-corteza respectivamente. Estos valores se encuentran muy por debajo de los extraídos a partir de las curvas ZFC-FC (Figura 3.16) confirmando de nuevo la presencia de interacciones magnéticas en el sistema.

Medidas de susceptibilidad AC

Para investigar si la dependencia de la frecuencia con la temperatura de bloqueo dentro del marco de interacciones entre partículas, se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad AC. Dichas medidas permiten distinguir si el proceso de relajación dinámica de los sistemas aquí estudiados es un proceso puramente térmico o está condicionado por otros efectos como es el caso de interacciones entre partículas.

Las medidas de susceptibilidad AC fueron realizadas bajo un campo aplicado DC de 100 Oe y un campo alterno de 2 Oe con frecuencias comprendidas en un rango de 1,4-1488 Hz. Las componente en fase χ' y fuera de fase χ'' de un sistema de NPs de Au-Fe₃O₄ con estructura tipo mancuerna se encuentran representadas frente a la temperatura en la Figura 3.20a). Como se puede observar, el máximo de temperatura asociado a la T_B de las NPs se desplaza a temperaturas superiores a medida que la frecuencia aumenta. Esto es así porque a frecuencias elevadas el momento, $M_{AC} = (dM/dH) \cdot H_{AC} \sin(\omega t)$ (siendo H_{AC} el campo AC aplicado, ω la frecuencia de media y $\chi = (dM/dH)$ la pendiente de la curva $M(H_{DC})$), no es capaz de seguir a la curva de imanación medida en presencia de un campo DC ($M(H_{DC})$) debido a efectos dinámicos en la muestra.

3.3 Resultados y discusión

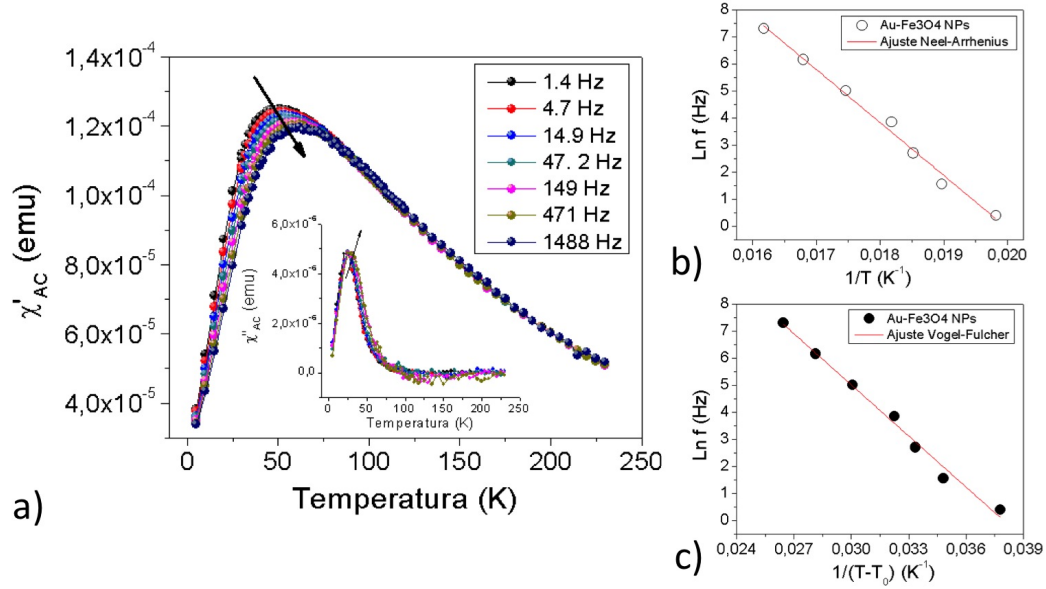


Figura 3.20: (a) Componente en fase y fuera de fase (insertado) de las medidas de susceptibilidad AC a distintas frecuencias de un sistema de NPs de Au-Fe₃O₄ con estructura tipo mancuerna. Ajuste mediante (b) una ley del tipo Néel-Arrhenius y (c) el modelo de Vogel-Fulcher de los máximos de temperatura correspondientes a las diferentes frecuencias de medida.

Au-Fe ₃ O ₄	ley de Néel_Arrhenius		modelo de Vogel-Fulcher		
estructura	t_0 (s)	E_a (erg)	t_0 (s)	E_a (erg)	T_0 (K)
mancuerna	8.6×10^{-18}	2.7×10^{-13}	4.3×10^{-11}	0.88×10^{-13}	24
flor/polvo	1.9×10^{-17}	4.7×10^{-13}	9.3×10^{-10}	1.1×10^{-13}	49
núcleo-corteza/polvo	3.6×10^{-18}	5.2×10^{-13}	8.1×10^{-10}	1.2×10^{-13}	54

Cuadro 3.2: Valores de los parámetros obtenidos a partir de los ajustes de los máximos de temperatura correspondientes a las distintas frecuencias de medidas a una ley del tipo Arrhenius y al modelo de Vogel-Fulcher.

Capítulo 3. Nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ y sus propiedades magneto-plasmónicas

En un proceso de relajación del tipo Néel, el tiempo de relajación τ de una partícula monodominio viene descrita por la siguiente ley del tipo Arrhenius:

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

donde E_a ($=K_u V$) es la energía de activación o de la barrera, τ es el tiempo de medida, f_0 ($= 1/\tau_0$) es un factor de frecuencia y k_B la constante de Boltzmann. Cuando el tiempo de relajación excede al tiempo de medida (generalmente entorno 100 s) el sistema permanece bloqueado mientras que si el tiempo de relajación es menor este presenta un comportamiento superparamagnético. Por tanto, la temperatura de bloqueo depende intrínsecamente del tiempo de medida.

Para estudiar esta dependencia, se han representado los valores de las temperaturas de bloqueo para las distintas frecuencias de medida. En la Figura 3.20b) se puede ver como tras reescribir la ecuación 3.15 como $\ln(f) = \ln(f_0) - E_a/k_B T$, los valores de T_B pueden ajustarse mediante la ecuación de una recta. Los valores obtenidos para la energía de activación y para el tiempo característico τ_0 se muestran en el Cuadro 3.2 junto con los obtenidos para las NSs de Au-Fe₃O₄ con estructura tipo flor y mancuerna. Se puede notar que los valores obtenidos de τ_0 carecen de sentido físico ya que la escala de tiempo mas corta posible es el tiempo de inversión de un espín de un solo átomo que es $\tau_0 = 10^{-13}$ s.

En un sistema no interactuante de partículas, τ_0 se encuentra generalmente comprendido entre $(10^{-9} - 10^{-11})$ s. Sin embargo, tanto la presencia de interacciones entre partículas como la posible existencia de un comportamiento vidrio de espín hace que el tiempo de relajación no pueda describirse mediante la ley de tipo Arrhenius.

La magnitud de las interacciones magnéticas en un sistema de partículas puede deducirse mediante el siguiente criterio:

$$C = \frac{\Delta T_B}{T_B \Delta \log_{10}(f)} \quad (3.16)$$

donde ΔT_B es la diferencia de las T_B para los intervalos de frecuencia $\Delta \log_{10}(f)$. En un sistema de partículas no interactuantes $C > 0,13$, por otra parte, si las interacciones

3.3 Resultados y discusión

son de carácter débil el valor de C estará comprendido entre $0,13 > C > 0,05$ mientras que si son de carácter fuerte (vidrios de espín o partículas magnéticas muy aglomerados entre otros) toma valores en el rango de $0,05 > C > 0,005$ [101, 102]. Para los sistemas de NPs Au-Fe₃O₄ de estructura tipo mancuerna, flor y núcleo-corteza se obtienen valores de C de 0,080, 0,067 y 0,058 respectivamente. De estos valores se deduce que las interacciones son principalmente de carácter débil. Para este tipo de interacciones, el comportamiento dinámico de los 3 sistemas de NPs pueden aproximarse mediante el modelo de Vogel-Fulcher [103]:

$$\tau = \frac{1}{f_0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (3.17)$$

siendo T_0 es una temperatura de ordenamiento efectiva donde para $T > T_0$ la energía térmica rige el proceso de mecanismo de relajación mientras que para $T < T_0$, la energía de interacción es la dominante. En cualquier caso, se ha de tener presente que T_0 no puede considerarse como una temperatura de transición sino simplemente como una estimación aproximada de las fuerzas de interacción [104]. En la Figura 3.20c) se muestra el ajuste correspondiente de los valores de T_B en base a este modelo. Los nuevos valores obtenidos para τ_0 se recogen en el Cuadro 3.2 donde puede verse que resultan ser mucho mas razonables dando validez al modelo empleado.

Por lo que en base a los resultados obtenidos podemos concluir que el sistema esta gobernado por interacciones dipolares de carácter débil.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se han conseguido sintetizar mediante rutas químicas nanoestructuras bimetalicas formadas por nanopartículas de Au y Fe₃O₄. La variación controlada de las condiciones de reacción ha permitido obtener nanoestructuras con distintas morfologías (mancuerna, flor, núcleo-corteza) de diferentes tamaños y composiciones.

Medidas de espectroscopia de absorción óptica en el rango del Vis-NIR han permitido estudiar los distintos comportamientos ópticos de las nanopartículas de Au y como el pico de absorción se atenúa o desplaza hacia longitudes de onda mayores en función de la concentración y disposición de las nanopartículas de Fe₃O₄ dentro de los sistemas sintetizados.

Por último, se ha estudiado el comportamiento magnético de las diferentes nanoestructuras de Au-Fe₃O₄. Se ha observado que el contacto directo de las NPs de Au y Fe₃O₄ da lugar a un incremento de la anisotropía magnética, la cual ha sido atribuida a la formación de una capa del tipo vidrio de espín en la intercaras de ambos materiales. También se ha analizado el papel que juegan las interacciones entre partículas en los distintos sistemas especialmente en los procesos de relajación estática y dinámica de la imanación.

4

Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

4.1 Introducción

En los últimos años, los sistemas binarios de NPs han suscitado un gran interés en la comunidad científica especialmente debido a sus múltiples potenciales aplicaciones en distintos campos tecnológicos tales como la nanoelectrónica, el almacenamiento y procesamiento de datos, la biomedicina o las energías renovables entre otros. La combinación de dos elementos en una única entidad da lugar a diversas nanoestructuras formando, por ejemplo, sistemas aleados [105], estructuras del tipo núcleo-corteza [106, 107], o sistemas de NPs bimetálicas interconectadas entre si [76, 107, 108] mediante los cuales se pueden lograr nuevas propiedades físicas y químicas que no solo dependen de sus constituyentes elementales sino que surgen como producto de sus interacciones. Como pudo verse en el capítulo anterior, las nanoestructuras formadas a partir de los elementos Fe y Au resultan ser especialmente interesantes debido a que la combinación de sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas las convierte en candidatas muy

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

prometedoras particularmente en el contexto de las aplicaciones biomédicas tales como contraste de imagen, hipertermia, agentes de contraste o como vehículos para el reparto de fármacos [109-112].

Las NPs de Au-Fe con diferentes estructuras, especialmente de tipo mancuerna o núcleo-corteza, son comúnmente sintetizadas a través de métodos químicos debido al buen control que ofrecen sobre su morfología y tamaño final [107, 113, 114].

Sin embargo, mucho menos trabajo se ha llevado a cabo en el marco de las aleaciones de AuFe ya que sus elementos exhiben una solubilidad sólida muy baja (inferior al 2 % atómico de Fe en Au para $T > 200$ °C) [115]. Esto hace que se consideren como un sistema de fases separadas por lo que, en consecuencia, para la obtención de dichas aleaciones deben emplearse técnicas de procesamiento fuera del equilibrio. No obstante, se probó a sintetizar dichos sistemas por diversas rutas químicas y en todos los casos se obtuvieron sistemas separados de NPs de Fe_3O_4 y de Au.

Las aleaciones de AuFe presentan una estructura magnética compleja donde para concentraciones atómicas muy pobres de Fe el sistema se comporta como un vidrio de espín mientras que para concentraciones atómicas por encima del 15 % presentan ferromagnetismo [116]. Además, la formación de aleaciones posee la ventaja de que permite obtener nuevas nanoestructuras donde el Fe y el Au coexisten mediante el control del proceso de descomposición. Las estructuras resultantes ofrecen una amplia gama de propiedades magneto-plasmónicas [74, 76, 107]. Adicionalmente, las precipitaciones de unos pocos clusters de Fe en una matriz no magnética de Au puede dar lugar a fenómenos de magnetorresistencia gigante (GMR) [117].

En este trabajo, se ha logrado superar la inmiscibilidad entre el Au y el Fe mediante la técnica de condensación de gas inerte por medio de un sistema de sputtering de magnetron de corriente continua en presencia de argón [118]. La eficiencia de esta técnica ha sido recientemente avalada mediante la obtención controlada de NPs de AuCo [119] y de FePt [120, 121]. Por otra parte, a diferencia de los métodos de obtención químicos, esta técnica permite obtener NPs en dispersión de forma limpia y sin necesidad de utilizar recubrimientos adicionales. Debido a la importancia de la relación superficie-volumen en los sistemas nanométricos, la ausencia de recubrimientos puede resultar muy útil de cara a estudiar las propiedades termodinámicas y cinéticas (migración atómica) de las partículas [122].

La técnica de condensación de gas inerte ha permitido obtener, a pesar de la elevada entalpía de mezcla del sistema Au-Fe, NPs de AuFe aleadas con un tamaño medio de $D_{AuFe} = 11,2$ nm. Estas NPs exhiben una estructura icosadédrica con una composición atómica media de $Au_{84}Fe_{16}$ que se encuentra rodeada de una fina capa de óxido de Fe amorfo de aproximadamente 1 nm de espesor. Las NPs de AuFe presentan un comportamiento magnético tipo vidrio de espín a bajas temperaturas mientras que la corteza de FeO se comporta como un sistema ferro-ferrimagnético. Además, tras ser sometidas a tratamientos térmicos por encima de 300 °C, el Au y el Fe se separan confirmando la metaestabilidad de la aleación de AuFe.

4.2 Desarrollo experimental

4.2.1 Dispositivo experimental

Las nanopartículas de AuFe han sido preparadas mediante una técnica de deposición física en fase vapor (PVD), que básicamente consiste en arrancar átomos de un blanco a elección, evaporarlos, condensarlos y conducirlos mediante un flujo de gas hacia un sustrato donde finalmente son depositados [123].

La preparación de las nanopartículas ha sido llevada a cabo en un sistema comercial de deposición modelo Nanodep60 manufacturado por la empresa Oxford Applied Research que lleva acoplado una fuente magnetrón NC200-UHV [124]. Este sistema puede verse en la Figura 4.1 y se basa en la técnica de pulverización catódica o sputtering. En esencia, se aplica una diferencia de potencial elevada entre el cátodo (blanco) y el ánodo donde se encuentra un gas confinado a baja presión, lo que hace que se genere una descarga eléctrica o plasma. Los iones formados en el plasma son acelerados hacia el blanco y debido a las fuertes colisiones, los átomos del material son arrancados y posteriormente transportados con ayuda de un gas inerte (típicamente Xe, He o Ar) en dirección al sustrato para finalmente ser depositados [125].

Dentro de la técnica de sputtering existen tres tipos de configuraciones: diodo, triodo y asistido por campo magnético. Las partículas estudiadas en esta investigación fueron preparadas mediante sputtering asistido por campo magnético, el cual es conocido comúnmente como *Magnetron DC-Sputtering*. Se diferencia de los otros principalmente en que se aplica un campo magnético perpendicular al campo eléctrico (necesario para generar el plasma) que mejora el rendimiento del proceso de ionización. Esto es debido a que los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo (Figura 4.2a)). Con esto, se consigue ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas noble empleado en el proceso (debido al choque entre los átomos del gas ionizado y los electrones) generando una elevada corriente iónica lo que finalmente se traduce en un aumento del ritmo de deposición. El campo magnético se crea a partir de unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo.

4.2 Desarrollo experimental

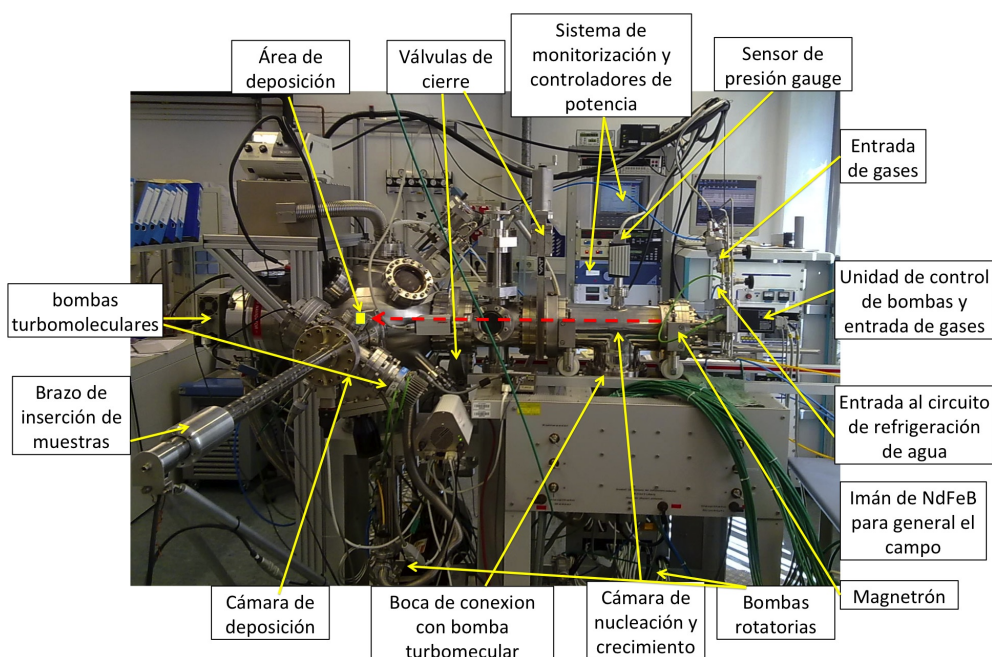


Figura 4.1: Imagen y configuración del sistema Nanodep60 empleado en este trabajo para la deposición de nanopartículas de AuFe.

Naturalmente, para que el sistema permanezca libre de impurezas y no se produzcan colisiones indeseadas, este se mantiene en condiciones de ultra alto vacío mediante un sistema de bombas turbomoleculares que puede alcanzar valores de presión de hasta 10^{-9} mbar. Además, el sistema lleva incorporado un circuito de refrigeración de agua que funciona de manera ininterrumpida lo que hace que el equipo no se sobrecaliente, especialmente en la región donde se produce un gran número de colisiones. En el esquema de la Figura 4.2b) se muestra de manera sencilla como los átomos son arrancados del blanco, se agregan para formar las partículas y mediante un gas inerte Ar/He son transportadas a través de la cámara de nucleación y agregación para finalmente ser depositadas sobre el substrato ubicado en la cámara de deposición.

4.2.2 Síntesis de nanopartículas

Para la fabricación de NPs de AuFe se preparó un blanco de oro sobre el que se colocaron pequeñas piezas triangulares de hierro puro. De esta forma, la zona efectiva de pulverización se compone de una zona mixta de Fe y Au intercalados con un aspecto

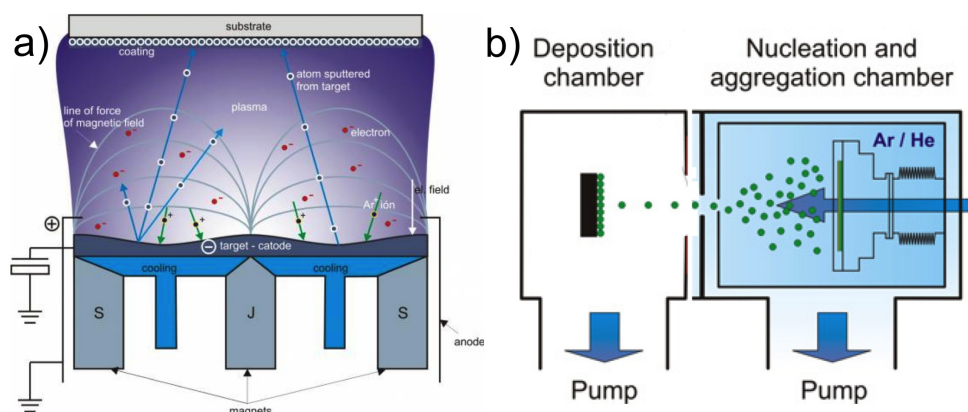


Figura 4.2: (a) Esquema del fundamento físico de un sistema de magnetron sputtering en corriente continua (imagen tomada de la Academia Eslovaca de Ciencias). (b) Dibujo simplificado de un sistema de deposición de nanopartículas en atmósfera inerte.

similar al de la Figura 4.3a). El número de piezas de Fe colocadas sobre Au se hizo en base a la composición final deseada teniendo en cuenta factores como la eficiencia de deposición de cada uno de los elementos. Una vez colocado el blanco en el dispositivo magnetron, el sistema se sella y es llevado a condiciones de ultra alto vacío por medio del sistema de bombas turbomoleculares.

A continuación se introduce gas argón a una presión de 1,5 mbar y se aplica una diferencia de potencial de 280 V de tal forma que se genera un plasma que se ioniza y colisiona con el blanco arrancando átomos de Au y Fe. Estos átomos son transportados a través de la cámara de nucleación y crecimiento (trayectoria marcada por la línea roja discontinua de la Figura 4.1) con la ayuda del gas Ar donde se agregan formando clusters dando lugar a partículas de tamaño controlado. Finalmente, las NPs de AuFe formadas se depositan sobre un sustrato ubicado en la cámara de deposición.

El sustrato empleado consiste en un portamuestras de bronce de 4 x 6 cm que ha sido perforado por una de las caras con nueve agujeros circulares de 2 mm de espesor y 3 mm de diámetro formando una red rectangular (Figura 4.3b)). Estos agujeros son del mismo tamaño que una rejilla estándar de TEM, las cuales son fijadas en el interior de los agujeros donde las NPs serán directamente depositadas.

Para la posterior caracterización estructural, las NPs son depositadas sobre rejillas de cobre recubiertas de una fina película de carbono amorfo mientras que para la

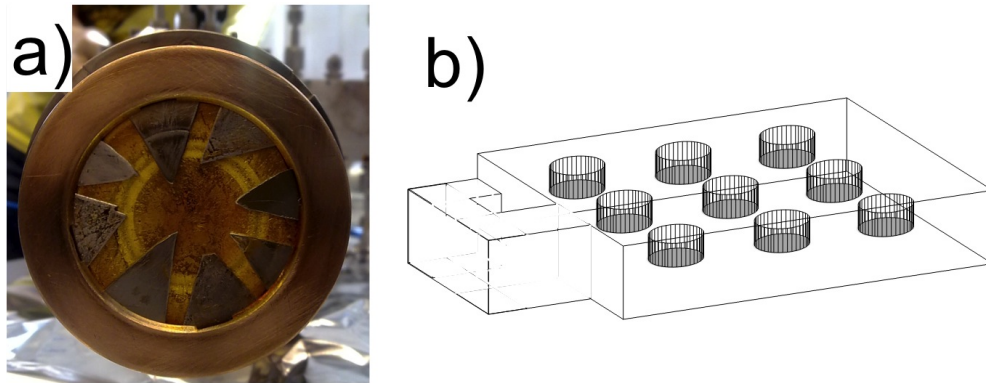


Figura 4.3: a) Blanco de sputtering de Au y Fe. b) Portamuestras de bronce sobre el que se soportan los substratos.

caracterización magnética se emplean substratos transparentes de zafiro de 1 x 1 mm con un espesor de 0,05 mm que en vez de ocupar las posiciones de los agujeros del portamuestras, son pegados encima de este con cinta de carbono de doble cara.

El portamuestras de bronce junto con las rejillas de cobre (o substratos de zafiro) colocadas en las posiciones adecuadas son introducidos en la cámara de deposición con ayuda de un brazo mecánico (situado a la izquierda de la imagen de la Figura 4.1) en las condiciones de vacío adecuadas. Una vez el portamuestras es introducido en la cámara de crecimiento, éste se engancha a un soporte mecánico ubicado en el centro de la cámara (que puede moverse milimétricamente en las tres direcciones del espacio). El brazo mecánico es retraído y la cámara del que procede sellada para mejorar las condiciones de vacío durante el proceso de deposición.

Mediante un sensor ubicado en el interior de la cámara de deposición se monitoriza 'in situ' el espesor material depositado por segundo, y mediante la variación de tiempo de deposición se controla la cantidad de material que se quiere depositar. En el caso de la fabricación de NPs de AuFe, el ritmo de deposición empleado estaba comprendido 0,15 - 0,25 Å/s.

Una vez concluye en tiempo de deposición se apaga la fuente y el portamuestras es extraído de forma apropiada mediante el brazo mecánico para finalmente recoger la substrato sobre el que fueron depositadas las NPs para ser debidamente analizadas.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización estructural

4.3.1.1 Análisis de la estructura y composición mediante HRTEM

En la Figura 4.4a) se muestra la imagen de TEM de un grupo de NPs de AuFe sintetizadas. Se puede notar que las partículas presentan un tamaño y morfología uniformes. Los estudios de EDX (Figura 4.5a)) revelan que están NPs exhiben una composición atómica media de $\text{Au}_{63}\text{Fe}_{37}$. En la Figura 4.4b) se muestran las NPs de AuFe obtenidas bajo las mismas condiciones de trabajo pero con un tiempo de deposición cinco veces mayor. Estas NPs, pese a que muchas se han depositado encima, pueden distinguirse fácilmente unas de otras. El histograma representado en el insertado de la Figura 4.4a) muestra que el tamaño medido de partícula es de $D_{\text{AuFe}} = 12,2 \pm 1,9$ nm. Este valor se ha obtenido tras ajustar los datos experimentales a una función log-normal.

En la Figura 4.4c) se muestra la imagen de alta resolución (HR) de TEM de una única NP. En la imagen se remarca su estructura icosaédrica altamente cristalina con los ejes de simetría triple (véase insertado de la figura). Se ha sugerido que la estructura icosaédrica resulta ser la estructura de mínima energía para las aleaciones de AuFe [127]. Si se observa la imagen con detenimiento, se puede apreciar que una capa fina y difusa rodea la NP. Como se demostrará mas adelante, este recubrimiento consiste en una capa no uniforme de óxido de hierro amorfo de aproximadamente 1 nm de espesor que cubre por completo la NP de AuFe. Cabe notar que esta capa de óxido típicamente se forma al extraer la muestra de la cámara de deposición de sputtering que se encontraba en condiciones de ultra-alto vacío. Además, en la zona superior de la NP se puede ver como un pequeño nanocrystal de óxido de hierro de 1.8 nm coexiste con esta capa. Mediante análisis EDX se obtiene que la composición atómica media de la NP es de $\text{Au}_{65}\text{Fe}_{35}$ (Figura 4.5b). Este análisis fue repetido a lo largo de numerosas partículas presentado siempre una composición media de Au comprendida entre 60-70 %, confirmando la alta homogeneidad del sistema.

La Transformada Rápida de Fourier (*'Fast Fourier Transform'*, FFT) de la imagen de la Figura 4.4c), mostrada en Figura 4.4d), confirma la elevada cristalinidad del núcleo de las NPs. Los círculos abiertos de color rojo se corresponden con las reflexiones

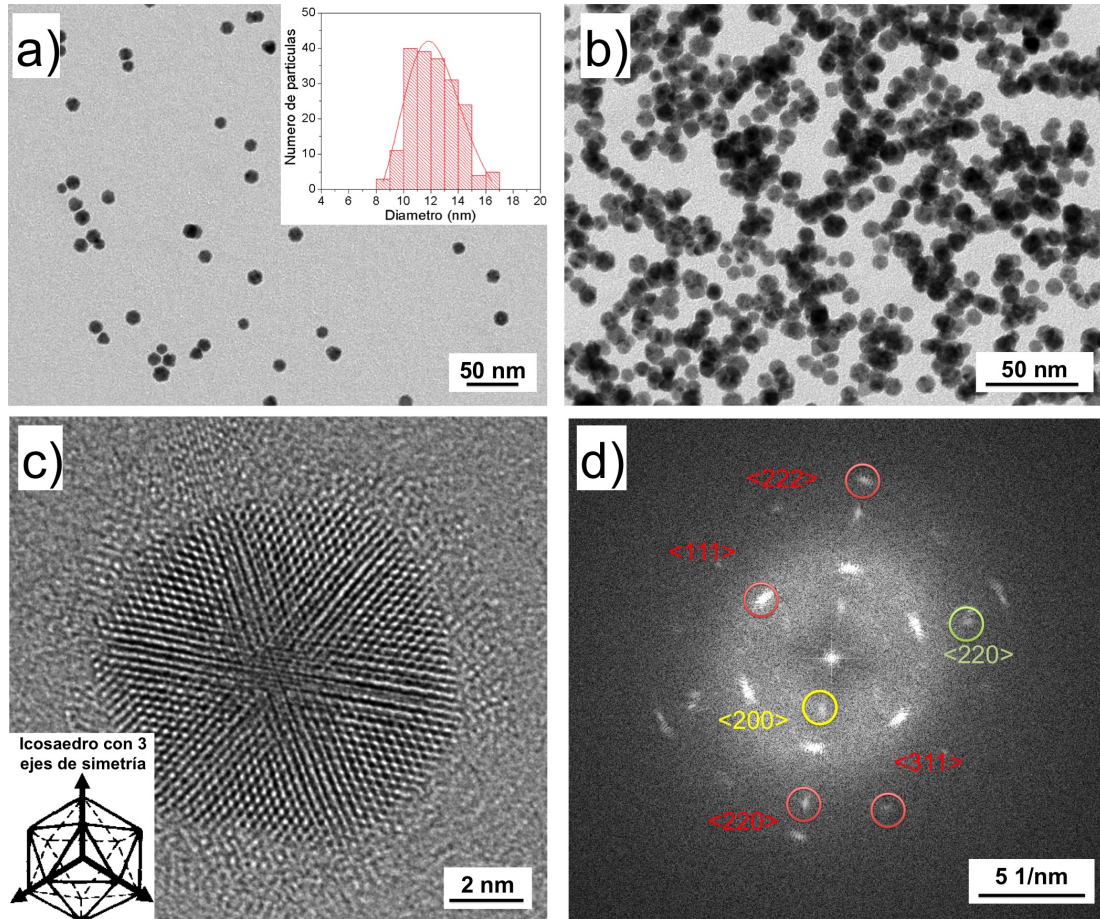


Figura 4.4: Imagen de TEM de las NPs de AuFe sintetizadas bajo un tiempo de deposición de (a) 60 segundos y (b) 300 segundos. El insertado muestra la distribución de tamaños ajustada a una función log-normal. (c) Imagen de HRTEM de una NP icosaedrica de AuFe (dibujo de un icosaedro tomado de la referencia [126]). Su Transformada Rápida de Fourier se encuentra representada en (d). Las reflexiones cristalinas características están indicadas por círculos abiertos de color rojo (Au), verde y amarillo (FeO_x).

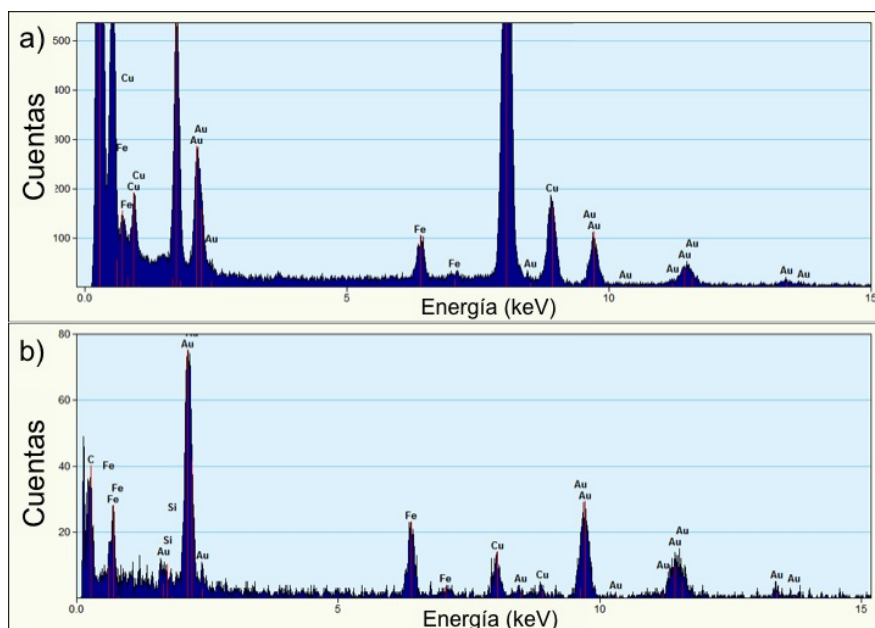


Figura 4.5: Espectros resultantes del análisis de EDX sobre (a) un grupo y (b) una única NP de AuFe.

cristalinas $\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ y $\{222\}$ de una estructura cúbica centrada en caras (FCC) atribuida al núcleo de la NP. Por otra parte, los puntos rodeados por los círculos verde y amarillo pertenecen a las reflexiones $\{200\}$ y $\{220\}$ y corresponden a los pequeños cristales de óxido de hierro localizados sobre la capa amorfa exterior, siendo estos Fe_3O_4 (o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y FeO (nombrados a partir de aquí como FeO_x) respectivamente. Es importante mencionar que tras analizar los patrones FFT de un considerable número de imágenes de HRTEM de NPs de AuFe, tan solo se detectó un número muy reducido de nanocristales de FeO_x . Sun et al. reportaron que el mecanismo de formación de nanoestructuras bimetalicas de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ se basa en el crecimiento epitaxial de Fe_3O_4 en las diversas caras de las semillas de Au [76]. En nuestro caso, se observa como los cristales de óxido de hierro parecen estar creciendo epitaxialmente ya que los planos cristalinos de ambas reflexiones de FeO_x , tal y como se muestra en la Figura 4.4d), se encuentran en la misma dirección que las reflexiones características del AuFe.

No se han identificado mas reflexiones cristalinas lo que confirma el carácter amorfo de la capa que rodea a la NP de AuFe.

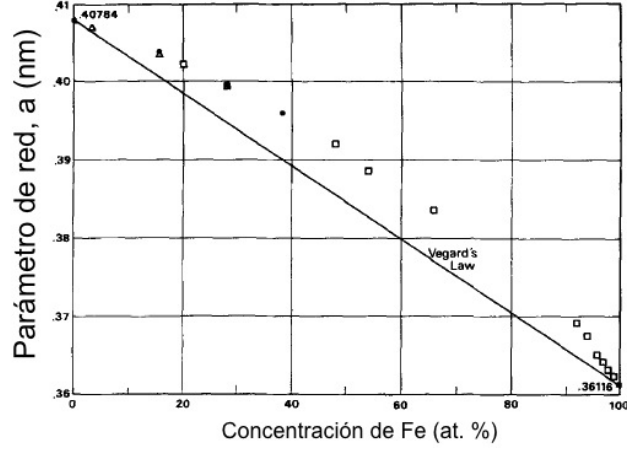


Figura 4.6: Parámetro de red estimado para distintas concentraciones de Fe en una solución sólida de AuFe. La línea marca el parámetro de red calculado de acuerdo con la ley de Vegard. Gráfico tomado de la referencia [115].

El parámetro de red de la solución sólida FCC-AuFe ha sido calculada a partir de la reflexión cristalina {111} de un cuantioso número de NPs. El valor medio obtenido fue de: $a = 0.403 \pm 0.002$ nm. A fin de poder comparar este resultado, se sintetizaron NPs de Au puro bajo condiciones experimentales muy similares. En este caso, se obtuvieron NPs de Au de 6 nm de diámetro en su estructura FCC cuyo valor del parámetro de red es de $a = 0.407 \pm 0.002$ nm. Este valor es similar al reportado en la literatura donde $a = 0.4079$ [128]. Las NPs de AuFe obtenidas exhiben un valor del parámetro de red menor que el de las NPs de Au en su estructura FCC debido a la incorporación de átomos de hierro a la red del oro.

En la Figura 4.6 se muestra la variación del parámetro de red obtenido en aleaciones de AuFe para distintas concentraciones de Fe junto con la tendencia esperada al seguir la ley de Vegard. Mediante esta ley se establece una relación lineal entre el parámetro de red de la aleación y la concentración de los elementos que la constituyen:

$$a_{AuFe} = (1 - x)a_{Au} - xa_{Fe} \quad (4.1)$$

No obstante, se puede ver claramente como las soluciones sólidas de AuFe presentan una desviación positiva frente a esta ley. Teniendo en cuenta que los valores reportados

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

por Massalski et al. [115] son $a = 0,4023$ nm y $a = 0,40361$ nm para aleaciones cuya composición atómica es $\text{Au}_{80}\text{Fe}_{20}$ y $\text{Au}_{84,33}\text{Fe}_{15,67}$ respectivamente e interpolando entre estos valores, la composición atómica de las NPs AuFe obtenidas en este trabajo deberían estar entorno a $\text{Au}_{84}\text{Fe}_{16}$.

Por tanto, a partir de los estudios de TEM se puede concluir que las NPs presentan una estructura tipo núcleo-corteza donde el núcleo consiste en una aleación de $\text{Au}_{84}\text{Fe}_{16}$ con estructura FCC y tamaño un medio de $D_{\text{AuFe}} = 11,2$ y la corteza es una fina capa de óxido de hierro amorfo con un espesor aproximado de 1 nm que incrementa la concentración atómica de Fe en cada NP hasta $\text{Au}_{63}\text{Fe}_{37}$. Un número muy reducido de estas NPs se encuentran acompañadas de pequeños nanocristales de FeO_x de menos de 2 nm de diámetro.

4.3.1.2 Estudio local de la composición mediante STEM-EDX

Para obtener mayor información de la estructura de las NPs de AuFe, las imágenes fueron obtenidas en el modo STEM en combinación con la técnica de EDXS. El modo STEM permite barrer un área concreta de una muestra donde la señal generada en cada punto es recogida por un detector y a partir de la cual se va construyendo una imagen. Con la ayuda de un espectrómetro EDX la composición relativa de cada punto barrido de la muestra se va obteniendo de manera simultánea. Para recoger la señal, en este trabajo se ha empleado un detector anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF) lo que ha permitido llevar a cabo una caracterización de la composición química de las NPs con precisión del orden de 1 nm.

En la Figura 4.7a) se muestran las imágenes de STEM (detector de HAADF), también conocidas como imágenes de contraste Z, y de TEM (detector de campo claro (BF)) de un grupo de NPs de AuFe. El contraste de la señal obtenida es proporcional al cuadrado del número atómico (Z^2) [129], por lo que teniendo en cuenta la gran diferencia que existe entre el Au ($Z=79$) y Fe ($Z=26$), estos deberían distinguirse fácilmente en el caso de estar separados. Sin embargo, en la figura se observa que el contraste es bastante homogéneo lo que indica que el Au y el Fe coexisten en las mismas regiones.

La distribución atómica de los elementos Au y Fe fue estudiada en el modo STEM-EDX a lo largo del camino marcado por la línea amarilla imaginaria que atraviesa

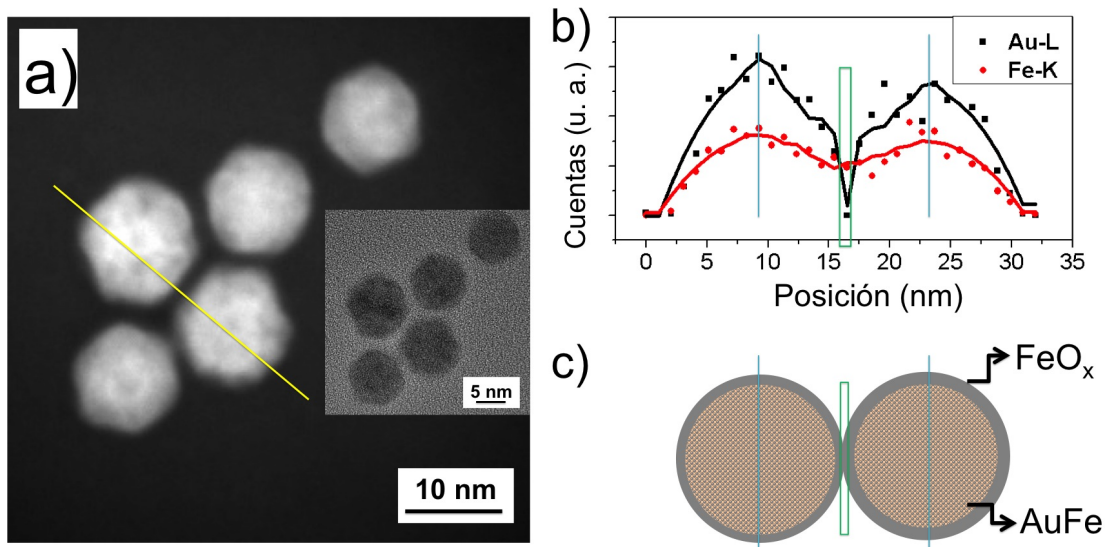


Figura 4.7: (a) Imagen HAADF de un grupo de NPs de AuFe aleado. La línea amarilla indica el perfil (de izquierda a derecha) sobre el que desarrollo el análisis de STEM-EDX. (b) Estudio de la composición relativa de los elementos Au y Fe indicado por la línea dibujada en (a). Las líneas roja (Fe) y negra (Au) representan la tendencia de la composición media obtenida usando un filtro de ventana. (c) Dibujo de las NPs sobre las que se realizó el análisis.

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

dos NPs de AuFe y que aparece dibujada en la Figura 4.7a). Los puntos negros y rojos de la Figura 4.7b) representan los valores de composiciones obtenidas para el Au y el Fe respectivamente. Como se puede observar, ambos elementos se encuentran homogéneamente distribuidos a lo largo de las dos NPs. Además, se puede ver que la intensidad de ambos crece entorno al centro de las NPs mientras que en los extremos decae. Este hecho apoya la existencia de Fe en el núcleo de la NP ya que si la señal únicamente proviniese del Fe que forma la capa de óxido, la tendencia sería la opuesta, ya que en ese caso, la concentración de Fe en los extremos sería mayor.

Por otra parte, el perfil muestra una caída abrupta de la señal de Au al analizar la región entre ambas partículas (rectángulo verde) mientras que la señal correspondiente al Fe solo decae ligeramente. Este resultado se encuentra en concordancia con la existencia de una fina capa de FeO_x alrededor de la NP. El hecho de que en la zona central la señal de FeO_x solo caiga ligeramente es debido a contribución de las capas que recubren ambas NPs donde presumiblemente en la zona central se encuentren superpuestas (dibujo de la Figura 4.7c)). La existencia de dicha capa de FeO_x así como la naturaleza de la aleación de AuFe del núcleo de las NPs será confirmada a continuación mediante estudios de STEM-EELS.

4.3.1.3 Estudio de la oxidación de hierro a partir de STEM-EELS

Mediante Espectroscopia electrónica de Pérdida de Energía de Electrones (EELS) es posible obtener información química de una muestra mediante la recolección de los electrones del haz que han perdido una cierta cantidad de energía a causa de interacciones con la muestra. Esta técnica, en combinación con el modo STEM ha permitido obtener información de la existencia de hierro y del posible estado de oxidación en diferentes regiones de la muestra. En el insertado de la Figura 4.8a) se muestra una imagen de contraste Z de alta resolución de una NP de AuFe. Para averiguar la disposición del Fe e identificar su estado de oxidación, se llevaron a cabo estudios de STEM-EELS sobre dos zonas de la NP de AuFe. Estas zonas se encuentran marcadas sobre el insertado de la Figura 4.8a) con círculos de color negro y rojo para las zonas del núcleo y de la corteza respectivamente.

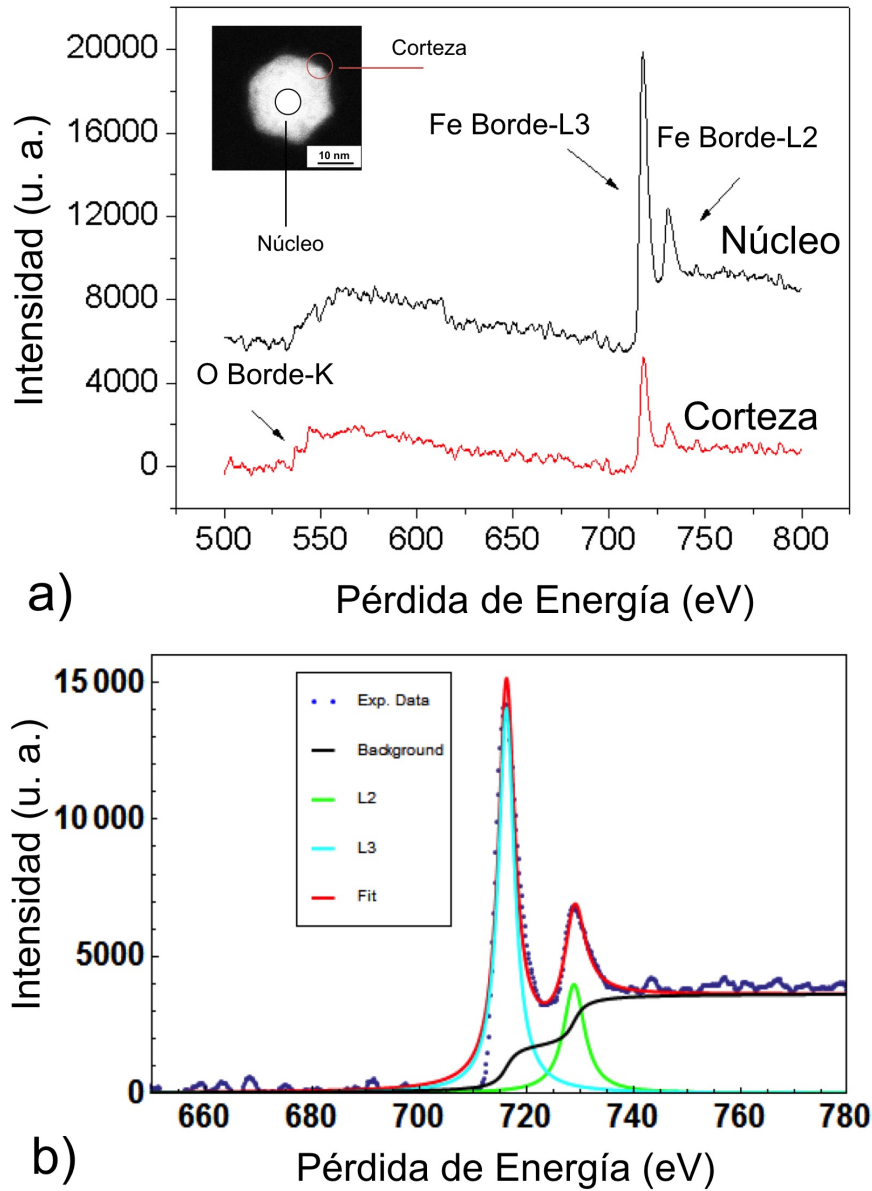


Figura 4.8: (a) Espectros de EEL en la región de alta pérdida de las zonas del núcleo y la corteza de la NP de AuFe de la imagen de HAADF mostrada en el insertado de la figura. (b) Ajuste del espectro EEL de la región que comprende el borde L_{23} del Fe de la zona del núcleo. La línea negra representa el ruido de base, la azul y la verde corresponden a los picos característicos L_3 y L_2 del Fe y la roja a la suma de todas ellas.

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

En la Figura 4.8a) se muestran los espectros de pérdida de energía en el rango comprendido entre 500-800 eV correspondientes a las dos regiones. Dentro de este intervalo se pueden identificar los picos característicos del borde K del oxígeno a 532 eV junto con los bordes L_2 y L_3 del hierro a 708 eV y 721 eV respectivamente.

En primer lugar se puede ver como el pico de oxígeno tan solo se distingue ligeramente en el espectro de la corteza donde un pequeño hombro resalta por encima del ruido de base o *'background'*. Sin embargo, la presencia del Fe destaca claramente en los espectros correspondientes al núcleo y a la corteza. Además, se observa como el comienzo del pico correspondiente al borde L_3 del Fe se ha desplazado hacia energías mayores para el espectro de la corteza. Este desplazamiento químico, aproximadamente de 1 eV, proviene de las diferencias existentes en el estado de oxidación del hierro [130]. Dicho estado de oxidación puede estimarse a partir de la relación de intensidades de los picos correspondientes a los bordes L_2 y L_3 del hierro, que esencialmente provienen de excitaciones causadas por el desdoblamiento del nivel p en los subniveles $2_{p3/2}$ y $2_{p1/2}$ a causa de la interacción espín-órbita. La relación de intensidades de los picos L_3/L_2 se conoce como *'relación de línea blanca'* (WLR) y su valor puede estimarse como a continuación se indica:

El perfil del espectro EEL en el rango de energías que comprende los picos de los bordes de absorción L_2 y L_3 del hierro viene descrito por la siguiente expresión:

$$M(E) = (AE^{-r} + B_2L_2(E) + B_3L_3(E) + C_2\sigma_2(E) + C_3\sigma_3(E)) * L(E) \quad (4.2)$$

En primer lugar, el scattering múltiple inelástico puede eliminarse a través de la deconvolución de la regiones de baja pérdida $L(E)$ y alta pérdida de energía mediante el método de relación de Fourier [131]. A continuación, el ruido de fondo (AE^{-r}) puede ajustarse a una función *'power-law'* mediante la extrapolación y subsecuente eliminación de la curva tomada a partir de los valores de energía inmediatamente anteriores a la del pico del borde de absorción L_3 . La señal restante puede ajustarse mediante dos funciones Lorentzianas descritas por los picos L_2 y L_3 mas dos curvas arcotangentes (cuyos puntos de inflexión se corresponden con los máximos de los picos) con el fin de eliminar el background continuo restante (para una descripción mas detallada del procedimiento véanse referencias [132, 133]). Los espectros correspondientes a las dos

regiones analizadas fueron ajustadas siguiendo este procedimiento. En la figura 4.8b) se muestra, como ejemplo, el ajuste realizado para la región del núcleo. El área confinada de cada uno de los picos L_2 y L_3 asociada a las funciones Lorentzianas del ajuste se integra dando lugar a un valor de WLR que provee información del estado de oxidación de hierro. En este caso se ha obtenido un valor de $(L_3/L_2)_{core} = 2,8 \pm 0,5$. Éste resulta ser similar al tabulado para el hierro puro masivo, el cual toma valores de entre $(L_3/L_2)_{Fe} = 3$ [130, 134] y $(L_3/L_2)_{Fe} = 3,3$ [135]. Esta ligera diferencia presumiblemente provenga de pequeñas variaciones en las curvas ajustadas al espectro. Siguiendo el mismo procedimiento, se estima que el valor de la WLR del espectro correspondiente a la corteza de la NP es de: $(L_3/L_2)_{shell} = 4,2 \pm 0,5$. Este resultado también se encuentra en concordancia con los valores reportados para distintos estados de oxidación del Fe por los grupos de Colliex $((L_3/L_2)_{Fe} = 3,9-4,7)$ [136] y Leapman $((L_3/L_2)_{Fe} = 4,2)$ [134].

Por tanto, los análisis de STEM-EELS confirman la estructura núcleo-corteza de la NP, cuyo núcleo consiste en una solución sólida de AuFe, se encuentra rodeado de una capa de FeO.

4.3.2 Propiedades magnéticas

Para estudiar sus propiedades magnéticas, las NPs de FeAu fueron depositadas 'in situ' sobre un sustrato de zafiro de 1 mm^2 de superficie y 0,05 mm de espesor. En este caso el tiempo invertido en la deposición de NPs fue de 300 segundos (véase Figura 4.4b)) ya que para tiempos menores la respuesta magnética de las NPs resultaba ser lo bastante baja y era enmascarada por el ruido. Las curvas de imanación medidas a 5 K y 300 K bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe se muestran en la Figura 4.9a). Como puede observarse, ambas curvas presentan dos contribuciones, ferromagnética y diamagnética.

La respuesta diamagnética ha sido asociada a la contribución del sustrato de zafiro junto con la señal procedente de la varilla de cuarzo sobre la que éste fue 'pegado' para realizar la medida. La curva azul (Figura 4.9a)) muestra la respuesta magnética obtenida tras medir el portamuestras de cuarzo junto con un sustrato de zafiro virgen de las mismas dimensiones. Como se observa, la señal es similar al que presenta la muestra

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

a campos altos. No obstante, el valor de la susceptibilidad varía ligeramente respecto de la señal total. Esto es debido a que el sustrato de zafiro, pese a ser similar, no es exactamente el mismo sobre el que las NPs están depositadas por lo que variaciones inapreciables en el sustrato pueden provocar ligeros cambios en la respuesta magnética especialmente cuando la señal es muy baja (10^{-5} - 10^{-6} emu).

Asumiendo por tanto que la señal diamagnética proviene del portamuestras y del sustrato, se sustrae la pendiente obteniendo las curvas presentadas en la Figura 4.9b). A 5 K, las NPs exhiben un comportamiento ferromagnético con un campo coercitivo de $H_c = 180$ Oe mientras que a 300 K muestra un H_c no despreciable de 40 Oe, lo que indica que las NPs no presentan un comportamiento superparamagnético a pesar de su reducido tamaño.

La dependencia de la imanación con la temperatura de este sistema fue estudiado mediante las curvas ZFC-FC bajo un campo de medida de 100 Oe. Las curvas resultantes se encuentran representadas en la Figura 4.9c). El máximo observado a 35 K en la curva ZFC sugiere la existencia de un proceso de bloqueo o congelación de los momentos magnéticos característico de un sistema superparamagnético o de vidrio de espín respectivamente. Por otra parte, se observa que a partir de esta temperatura ambas curvas ZFC-FC caen con la temperatura pero no se superponen sino que evolucionan de forma separada.

Estos resultados pueden analizarse considerando la estructura núcleo-corteza de las NPs donde ya se ha demostrado que consisten en núcleos de AuFe aleado rodeados de una fina capa amorfa de FeO. Debido a la complejidad del sistema existen dos interpretaciones posibles: La primera de ellas es que el núcleo de las NPs este formado por pequeños clusters de Fe diluidos sobre una matriz de Au, en ese caso, el máximo de temperatura observado en la curva ZFC podría atribuirse a un proceso de bloqueo que marca la transición superparamagnética-ferromagnética. En la segunda interpretación, el núcleo estaría formado por una aleación de AuFe donde debido a la baja concentración de átomos de Fe (16 %) es esperable que el sistema presente un comportamiento tipo vidrio de espín típico de los sistemas magnéticos diluidos [116].

En principio, la primera interpretación es posible ya que a causa de la elevada entalpía de mezcla que poseen el Au y el Fe, es probable que se formen precipitados de Fe diluidos en la matriz de Au. Sin embargo, no se han observado ni diferencias de

contraste en las imágenes de HRTEM ni tampoco reflexiones adicionales en los patrones de FFT que puedan asociarse con precipitados de Fe (FCC o BCC). Por lo que sugiere que el Fe y el Au podrían estar aleados dentro de los núcleos de las NPs. A pesar de esto, es importante mencionar que la distribución de los elementos Fe y Au en el núcleo de las NPs determinados a partir de los análisis de STEM-EDX tienen una resolución espacial de alrededor de 1 nm. Esto quiere decir que no es posible resolver la presencia de clusters de Fe con tamaños inferiores a este valor mediante las técnicas de caracterización empleadas. Si estos clusters existieran, se podría pensar por lo tanto que el máximo de la curva ZFC proviene de la presencia de estos clusters, mostrando un comportamiento ferromagnético para temperaturas por debajo de 35 K. Sin embargo, a partir de la expresión 3.10 y tomando los valores de la anisotropía magnética del Fe BCC masivo ($K_b = 4,6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) y de su anisotropía superficial ($K_s = 9 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$) [91] se ha estimado que en este caso los clusters de Fe deberían presentar un tamaño aproximado de 5,5 nm, tamaño que habría sido detectado mediante las técnicas de caracterización estructural empleadas en este trabajo. Por lo tanto, el pico observado a 35 K es atribuido a una transición tipo vidrio de espín del núcleo de AuFe.

Las aleaciones magnéticas diluidas de AuFe han sido ampliamente investigadas debido a su interesante comportamiento magnético en el régimen de bajas concentraciones de Fe [137]. Parece ser que las aleaciones de AuFe con concentraciones de Fe inferiores al 15 % atómico presentan un comportamiento del tipo vidrio de espín causado por la congelación de los espines a bajas temperaturas. El diagrama de fases magnético de las aleaciones de AuFe muestra que la temperatura de transición de vidrio de espín ocurre en el rango de temperaturas que va desde casi 0 K hasta casi 40 K para concentraciones de Fe de 0,1 % y 12 % atómico respectivamente [116]. Nótese que el pico observado a 35 K en la curva ZFC se ajusta bastante bien para la concentración estimada de Fe presente en el núcleo de las NPs. El comportamiento de vidrio de espín observado en las aleaciones de AuFe da lugar a ferromagnetismo de largo alcance cuando la concentración de Fe aumenta por encima del 15 % atómico [138].

En lo referente a las curvas ZFC-FC, la separación observada entre ambas por encima de 35 K ocurre tras enfriar la muestra en presencia de campo. Esta separación puede provenir de un canteo de los espines de la estructura desordenada de la zona exterior de la capa de FeO debido a su naturaleza amorfa. Por tanto, la capa de FeO se comporta

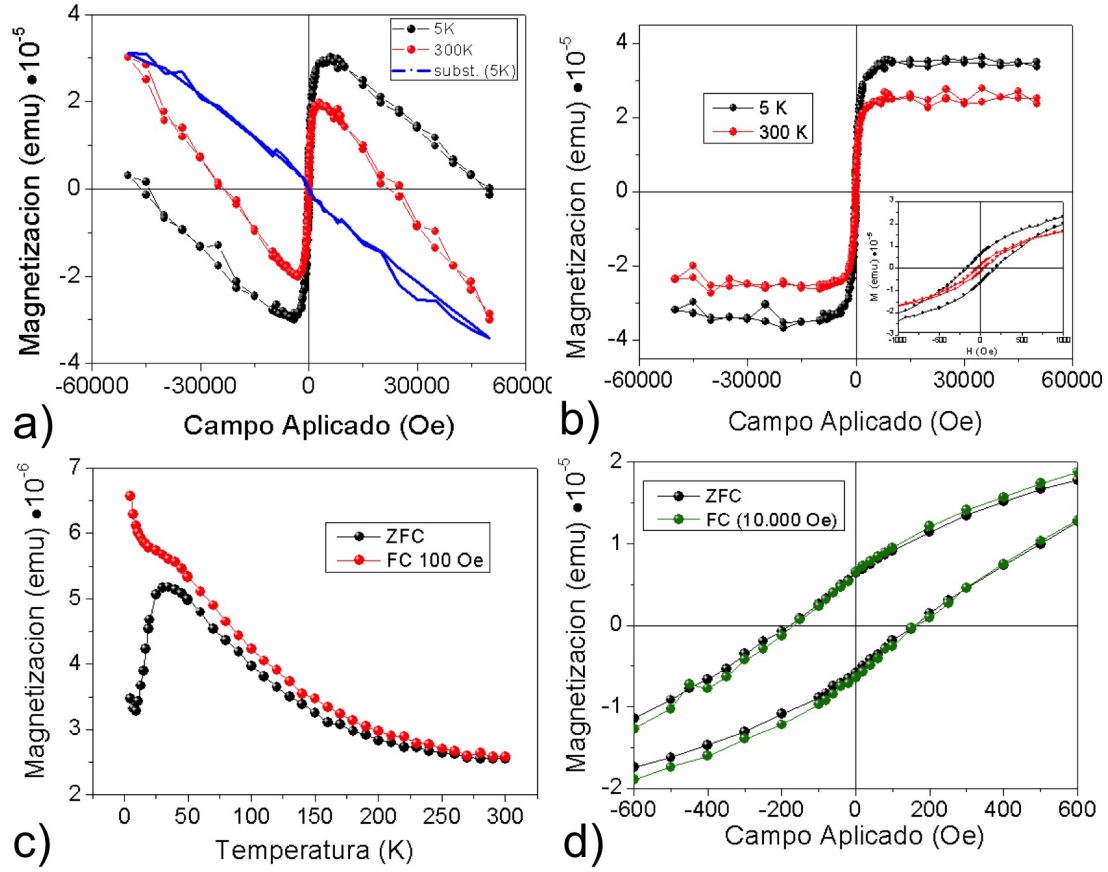


Figura 4.9: (a) Ciclos de histéresis a 5 K y 300 K medidos bajo un campo máximo aplicado de 50.000 Oe (La curva azul muestra la respuesta magnética del sistema substrato + portamuestras medido a 5 K). (b) Ciclos de histéresis tras sustraer la contribución diamagnética asociada a substrato. (c) Curvas ZFC-FC de las NPs de AuFe aleado medidas bajo a un campo aplicado de 100 Oe. (d) Ciclos de histéreis a 5 K medidos en ausencia y en presencia de un campo aplicado de 10.000 Oe.

como un sistema ferro-ferrimagnético y es el responsable de la histéresis magnética observada a temperatura ambiente. No obstante, la presencia de este campo coercitivo puede atribuirse también a interacciones magnéticas entre las partículas en contacto (véase Figura 4.4b)).

Esta interpretación parecen estar de acuerdo con la ausencia de efectos de polarización por canje en la curvas de imanación donde el ciclo de histéresis medido a 5 K tras enfriar en presencia de campo no presenta desplazamiento (Figura 4.9d)). Este desplazamiento sería esperable en un sistema formado por un núcleo ferromagnético y una corteza antiferromagnética o en el caso de tener una corteza con dos fases siendo una de ellas magnéticamente desordenada. Al enfriar el sistema con campo, los espines de la capa desordenada se alinean congelándose en la dirección del campo aplicado. Al medir su ciclo de histéresis, estos espines mantienen su dirección y anclan los espines reversibles del núcleo dando lugar al fenómeno de polarización por canje [106, 139]. La ausencia de este fenómeno apoya la teoría de que el núcleo de AuFe no presenta un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas sino como un comportamiento del tipo vidrio de espín.

En resumen, las NPs están formadas por un núcleo que consiste en una solución sólida de AuFe y rodeados por una corteza de FeO amorfo. El núcleo presenta un comportamiento magnético tipo vidrio de espín mientras que la capa de FeO se comporta como un sistema ferro-ferrimagnético. No obstante, para poder descartar con certeza otras interpretaciones sería necesario, durante el proceso de preparación de las NPs de AuFe, depositar una fina capa de un material ligero y no magnético (ej. carbono) para evitar así la formación de la corteza de FeO tras la extracción de la muestra y poder estudiar de forma aislada el comportamiento magnético del núcleo de AuFe.

4.3.3 Fenómeno de segregación en NPs

El estudio de la estabilidad térmica de las NPs aleadas de AuFe fue llevado a cabo mediante diferentes tratamientos térmicos y los subsecuentes análisis de HRTEM. Las NPs previamente depositadas sobre las rejillas de TEM fueron calentadas bajo una atmósfera reductora de 10 % H_2 + 90 % Ar a una presión constante de 100 mbar. Cuando el tratamiento es llevado a cabo a temperaturas inferiores a 200 °C la aleación

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

se mantiene estable. Sin embargo, tratamientos por encima de los 300 °C dan lugar a la difusión de los átomos de Au y Fe provocando la segregación de ambos elementos.

La Figura 4.10a) muestra la imagen de un grupo de partículas tras ser calentadas a 400 °C durante 10 minutos. En la imagen se puede ver claramente como cada NPs de AuFe aleada se ha descompuesto en dos partículas interconectadas. Aquellas que muestran el contraste mas oscuro se han identificado como NPs de Au puro mientras que las de contraste mas claro son NPs de FeO_x . En el insertado de la figura se muestra una imagen de HRTEM de dos NPs interconectadas. Ambas partículas resultan ser altamente cristalinas cuyos espaciados de la red, de 0,24 nm y 0,30 nm, se corresponden con las reflexiones cristalinas {111} y {220} de las estructuras FCC del Au y FCC del Fe_3O_4 (o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) respectivamente. Los histogramas representados en la Figura 4.10b) muestran la distribución de tamaños de ambos grupos de NPs. A partir de un ajuste a una función log-normal se obtiene que el tamaño de las NPs es de: $D_{Au} = 7,1 \pm 1,2$ nm y $D_{AuFe} = 7,2 \pm 1,3$ nm. Se ha de notar que las NPs de Fe_3O_4 se forman a partir de los átomos de Fe que formaban parte del núcleo de AuFe de cada NP junto con la corteza amorfa de FeO que ha cristalizado durante el tratamiento térmico.

La Figura 4.10c) muestra una imagen de HAADF de las partículas segregadas. Debido a la diferencia de números atómicos, es evidente que el oro se identifica con la NP mas brillante mientras que el Fe_3O_4 se corresponde con la mas oscura. La distribución de la composición fue estudiada mediante STEM-EDX a lo largo de la linea amarilla imaginaria trazada en la imagen sobre dos NPs cuyo perfil está dibujado en la Figura 4.10d). Puede verse como la señal del Au cae a cero cuando se analiza la región mas oscura, lo mismo sucede con la señal de Fe_3O_4 cuando el análisis se realiza sobre la NP de contraste mas claro. Únicamente en la intercara coexisten ambas señales confirmando por tanto que ambas se encuentran conectadas.

En la Figura 4.10e) se muestran los espectros EEL del análisis llevado a cabo en 3 regiones de la Figura 4.10c), marcadas con círculos de color negro, rojo y azul. En el espectro correspondiente a la región del Au (negro) no se aprecian ningún pico por encima del background indicando que los átomos de Fe han migrado. Sin embargo, si que se observan los picos característicos del borde K del oxígeno y de los bordes L_{23} del Fe al realizar el análisis sobre la NP de FeO_x (espectro azul). De hecho, el pico de oxígeno es bastante intenso lo que indica que la NP está completamente oxidada. En

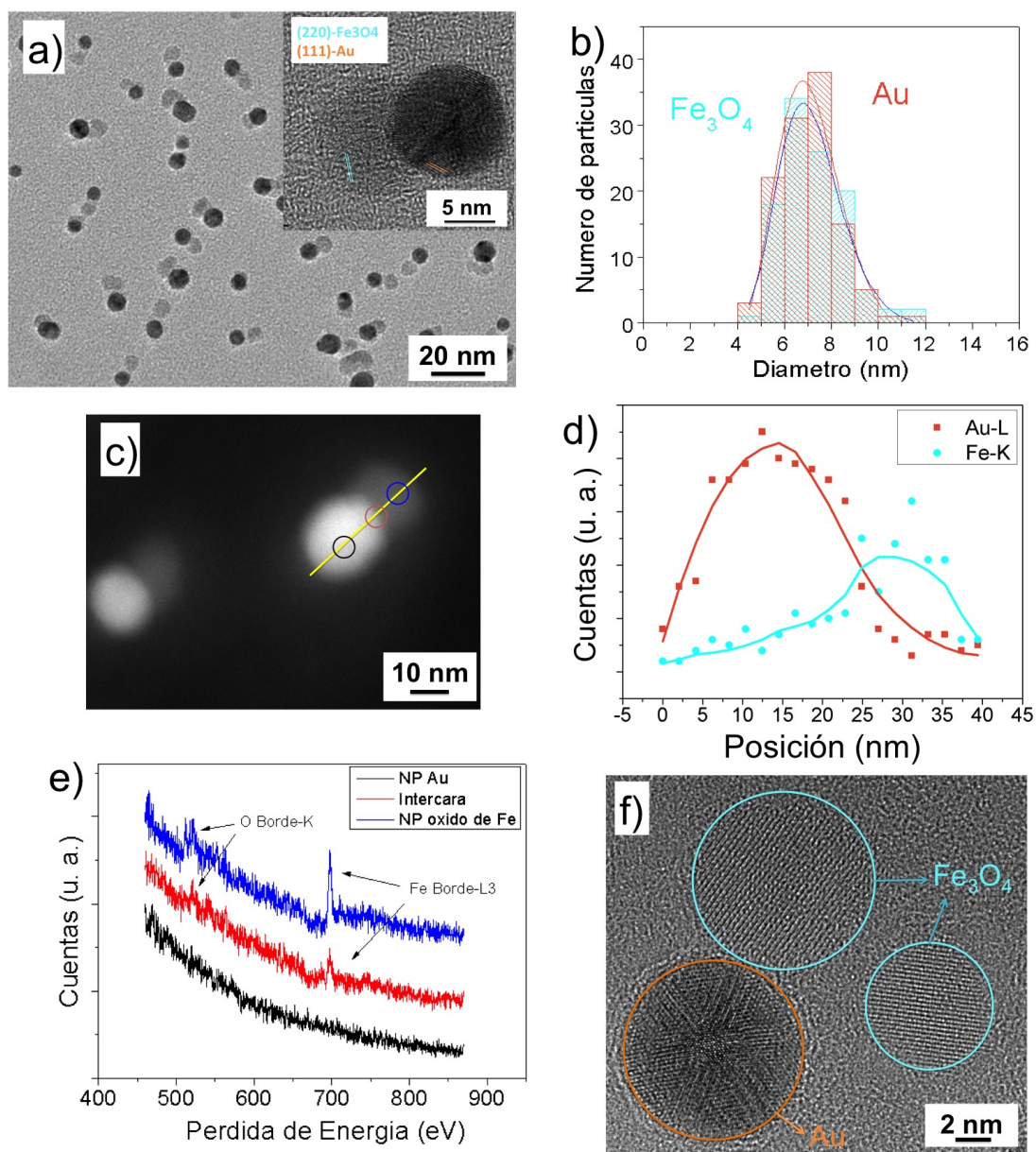


Figura 4.10: (a) Imagen de TEM de un grupo de NPs de AuFe tras someterlas a un tratamiento térmico de 400 °C durante 10 minutos (en el insertado se muestra la imagen de HRTEM). (b) Histograma con la distribución de tamaños de las NPs de Au y Fe₃O₄. (c) Imagen de HAADF de una dos NPs bimetalicas de Au-Fe₃O₄. (d) Estudio de la composición relativa de los elementos Au y Fe mediante STEM-EELS llevada a cabo sobre la línea amarilla pintada en (c). (e) Espectros de EEL del sistema de las NPs de Au-Fe₃O₄ en las zonas marcadas por círculos abiertos de colores sobre la NP de (c). (f) Imagen de HRTEM de NPs de Au Fe₃O₄ completamente separadas tras calentar el sistema de NPs de AuFe a 600 °C durante 10 minutos.

Capítulo 4. Síntesis y estabilidad de nanopartículas de AuFe aleadas

cuanto al espectro correspondiente a la zona de la intercara de las NPs de Au y FeO_x (rojo) se puede ver que, como era de esperar, los picos característicos del oxígeno y del hierro aún están presentes aunque su intensidad se ha visto reducida.

Por último, tras calentar las NPs de AuFe aleadas a 600 °C durante 10 minutos estas segregan por completo dando lugar a dos grupos de NPs de Au y Fe_3O_4 (Figura 4.10f)).

En resumen, las NPs icosaédricas de AuFe aleado pueden considerarse un sistema metaestable donde los elementos que las constituyen coexisten en una mezcla homogénea. A pesar de esto, cuando se suministra energía suficiente al sistema, este tiende hacia su estado de equilibrio, donde de acuerdo con el diagrama de fases del material masivo, oro y hierro se separan formando dos entidades nanoscópicas claramente diferenciadas.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado que la técnica de condensación en gas inerte es un método poderoso para sintetizar NPs monodispersas sin necesidad de recubrimientos adicionales.

En concreto, por medio de un sputtering de magnetrón en DC, se han preparado con éxito NPs de AuFe icosaédricas, permitiendo superar la inmiscibilidad entre Au y Fe, con un tamaño medio aproximado de 12 nm en presencia de un flujo continuo de argón.

Mediante la combinación de técnicas de microscopia electrónica avanzada se ha confirmado que las NPs consisten en un núcleo de AuFe con un tamaño medio de 11,2 nm cuyos elementos están distribuidos homogéneamente por toda la partícula y que estas a su vez se encuentran recubiertas de una fina capa de FeO_x amorfo de 1 nm de espesor. A partir del parámetro de red se ha podido estimar que la composición atómica del núcleo es de $\text{Au}_{84}\text{Fe}_{16}$.

De la caracterización magnética se ha deducido que el núcleo presenta un comportamiento tipo vidrio de espín mientras que la capa desordenada de FeO se comporta como un sistema ferro-ferrimagnético.

El calentamiento de las NPs por encima de 300 °C lidera la formación de NPs bimetalicas de Au- Fe_3O_4 con estructura tipo mancuerna mientras que por encima de 600 °C las NPs segregan dando lugar a un sistema de fases separados de Au y de Fe_3O_4 en acuerdo con el diagrama de fases de equilibrio del sistema Au-Fe.

5

Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

5.1 Introducción

Desde comienzos del siglo XXI, las nanopartículas (NPs) de FePt han despertado un fuerte interés en la comunidad científica debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de datos y de grabación magnética así como en el campo de la nanobiotecnología [140]. Estas NPs se han postulado como magníficas candidatas debido a sus excelentes propiedades magnéticas y su elevada estabilidad química.

Una de las características principales de las aleaciones de $\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x$ es que en un rango de composición atómica comprendido entre $35 < x < 55$, experimentan un cambio drástico en sus propiedades magnéticas al pasar de una estructura cúbica centrada en caras (FCC) químicamente desordenada (A1) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (FCT) químicamente ordenada (L1_0) (Figura 5.1). Esta estructura, que es la de su fase de equilibrio, presenta valores elevados de la constante de anisotropía magnetocristalina, $K = 6,6 \text{ MJ/m}^3$, de la imanación de saturación, $\mu_0 M = 1,43 \text{ T}$ y

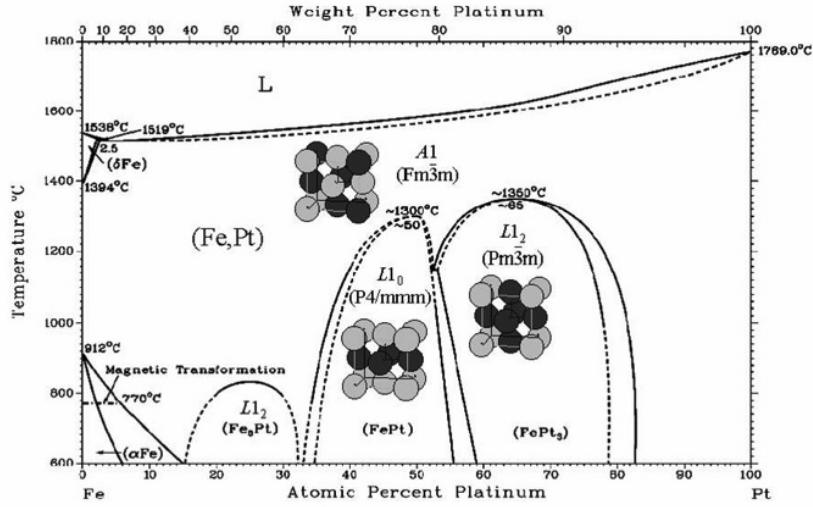


Figura 5.1: Diagrama de fase de la aleación de Fe-Pt representada en función de la concentración de Pt adaptado de [144].

de la temperatura de Curie $T_C = 750$ K [141]. Asimismo, las aleaciones ricas en Pt también han suscitado cierto interés. Se ha observado que existe una segregación hacia la superficie de átomos de platino en aleaciones $\text{Fe}_{20}\text{Pt}_{80}(111)$ [142, 143], dotándolas así de una mayor estabilidad con una enorme resistencia a la oxidación.

Típicamente, las NPs de FePt se han fabricado mediante técnicas de deposición de alto vacío [145, 146]. El mayor inconveniente de estas técnicas es que la nucleación descontrolada durante las primeras etapas del crecimiento da lugar a partículas con una amplia distribución de composiciones y tamaños. Estas NPs se obtenían en su estructura A1 por lo que se requerían tratamientos térmicos para inducir la transformación de fase hacia su estructura ordenada químicamente, $L1_0$. Esto provoca la sinterización de las mismas formando grandes aglomerados. Para intentar combatir esta situación, las NPs suelen embeberse en matrices de materiales aislantes tales como el Al_2O_3 [147] o SiO_2 [148]. Alternativamente, se han preparado NPs de FePt por el método de condensación en fase gas, el cual permite realizar la transformación de fase '*in situ*' previniendo de ese modo la sinterización [120]. El problema es que normalmente las NPs que se obtienen por este método se depositan directamente sobre sustratos en 2D dificultando la producción de grandes cantidades de NPs en dispersión. Además, aún resulta complicado dispersar

las NPs en medio líquido para poder manipularlas ya sea para formar patrones regulares o para su uso posterior en aplicaciones biomédicas. Otra de las técnicas utilizadas para sintetizar NPs de FePt es la molienda mecánica de alta energía (HEBM) [149]. Esta técnica permite obtener aleaciones en grandes cantidades a un bajo coste [150]. De hecho, se han preparado aleaciones de metales de transición y de metales de transición con tierras raras ofreciendo unos resultados muy prometedores. Una de las desventajas de la HEBM es que durante el proceso, se producen aglomerados con gran facilidad. Por esto, varios grupos han probado a realizar la molienda mecánica en presencia de agentes externos como surfactantes y/o disolventes obteniendo con éxito NPs dispersas de FeCo [151], SmCo₅ [152], Nd₂Fe₁₄B [153]. Desafortunadamente, recientes investigaciones han demostrado que en aleaciones como FePt o CoPt el proceso de molienda resulta ser ineficiente obteniendo un porcentaje muy bajo de aleación a partir de constituyentes elementales [154, 155].

Sin lugar a dudas, la síntesis de NPs por rutas químicas se ha convertido en el método mas utilizado para la obtención de NPs de FePt. En el año 2000, el grupo de Shougen Sun desarrolló con éxito un método de síntesis donde fueron capaces de preparar NPs de FePt monodispersas con una distribución uniforme de tamaños centrada en 4 nm [73]. Debido a su alta reproducibilidad y al excelente control que este procedimiento ofrecía en la obtención de NPs del mismo tamaño, un gran número de grupos han estado trabajando en su optimización. Generalmente, estas NPs se preparan mediante descomposición térmica de Fe(CO)₅ y reducción de Pt(acac)₂ [73, 156], correducción de sales de Fe(acac)₃ y Pt(acac)₂ [157, 158] o crecimiento a partir de semillas [159]. Estos reactivos, junto con el agente reductor apropiado son calentados en una disolución a elevadas temperaturas generalmente comprendidas entre 110 °C y 300 °C, todo ello en presencia de surfactantes. Gracias a la utilización de distintos reagentes y a la variación de parámetros de la reacción tales como la relación molar entre precursores, su temperatura de inyección o la de reflujo, se puede controlar la composición, el tamaño, la cristalinidad y las propiedades magnéticas de las partículas [140, 160]. Por ejemplo, se ha observado que tanto la ausencia de reductor como el aumento de la temperatura de reacción de forma controlada permiten crecer las NPs hasta 9 nm [161]. También se ha demostrado que los surfactantes juegan un papel determinante tanto en la geometría como en el tamaño final de las NPs donde para un aumento de la relación molar de los

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

surfactantes con la sal de platino de 1/1 a 10/1 se traduce en un aumento del tamaño de las NPs de 3 a 9 nm [162]. Así mismo, el control secuencial de la adición de los surfactantes o la variación de la relación molar entre ambos permite obtener distintas nanoestructuras tales como: hilos, cubos, esferas o estructuras tipo vaina [163, 164]. A pesar de todo, aún no ha sido posible sintetizar NPs de FePt de un diámetro superior a 10 nm. Esta barrera dificulta el estudio de la evolución de propiedades físico-químicas con el tamaño, factor esencial para la exploración de nuevas fronteras en el campo de la nanobiotecnología y especialmente de las tecnologías de grabación magnética de ultra alta densidad.

Recientemente, se están dedicando numerosos esfuerzos a la creación de estructuras secundarias formadas por conjuntos de NPs. Dichas nanoestructuras, resultan ser muy prometedoras para el desarrollo de materiales avanzados con nuevas funciones integradas [165, 166]. Agregados de NPs conocidas como 'Clusters de NPs Coloidales'(CNCs), no solo permiten la combinación de las propiedades de las NPs sino que además pueden potenciarlas o dar lugar a otras nuevas debido a la interacción que sufren entre ellas dentro de los CNCs. Un ejemplo de ello son, los puntos cuánticos son materiales fluorescentes que se emplean en sistemas biológicos para obtención de imágenes y como detectores moleculares debido a que emiten luz en todo el espectro visible y en la región infrarroja. El problema que algunas veces no emiten la suficiente luz necesaria debido a su pequeñas dimensiones. Sin embargo, CNCs de puntos cuánticos proveen señales luminosas mucho mayores debido a la alta concentración de partículas en zonas muy localizadas. En el caso de que estos sistemas estuvieran formados de NPs magnéticas, también ayudarían a mejorar el contraste en las imágenes por magneto resonancia nuclear [167, 168]. De esta forma, los NPs de los CNCs poseen propiedades que no presentarían individualmente. Metales nobles como el Au o la Ag ven desplazado su pico de absorción del plasmón superficial debido a la interacción con partículas adyacentes. Además, los CNCs pueden comportarse como buenos catalizadores debido a su estructura porosa y a su elevado área superficial. Por ejemplo, CNCs de Pt exhiben una excelente capacidad catalítica para la oxidación de metanol [169].

En este trabajo se han sintetizado CNCs formados por NPs de FePt a partir de precursores organometálicos. Los CNCs presentan un tamaño de entre 20-60 nm y están

formados de NPs de FePt ricas en platino de 3-6 nm que gozan de una alta cristalinidad. Estas nanoestructuras se encuentran dentro del régimen superparamagnético a temperatura ambiente mientras que a bajas temperaturas su comportamiento es ferromagnético con un campo coercitivo de entorno a 500-1000 Oe. Se ha observado que el tamaño, la morfología y el grado de dispersión de estos clusters dependen fuertemente de parámetros involucrados en la síntesis tales como la temperatura de inyección de los precursores, el tiempo de reacción o la proporción de surfactantes empleados. Este último factor ha resultado ser crucial para la formación de CNCs, ya que su modificación ha permitido obtener una gran variedad de nanoestructuras tales como: partículas bimetalicas FePt-FeO_x, CNCs dispersos, no dispersos y CNCs de FePt recubiertos de FeO_x con estructura tipo flor de un gran interés desde el punto de vista tecnológico. Además, se ha expuesto una posible teoría para explicar el proceso de formación de los CNCs de FePt.

Finalmente, se ha estudiado la viabilidad de los CNCs de FePt para tres posibles aplicaciones. En primer lugar, los CNCs se transfirieron a medio acuoso mediante un proceso de intercambio de ligando donde se demostró su estabilidad coloidal a pH fisiológico presentándose como un potencial candidato para aplicaciones biomédicas. También se ha demostrado que los CNCs de FePt se comportan como buenos agentes catalizadores para la reducción de oxígeno en medio básico. Por último, los CNCs de FePt recubiertos de FeO_x fueron tratados térmicamente dando lugar a fases magnéticamente duras favorecidas por la difusión de los átomos de hierro de la capa de óxido a través de la estructura porosa CNCs hacia las NPs de FePt que lo forman. Estos resultados sugieren que dichas nanoestructuras resultan ser muy prometedoras de cara a la formación de compuestos con distintas fases magnéticas acopladas por canje a nivel nanométrico extremadamente importantes en el campo de los imanes permanentes.

5.2 Desarrollo experimental

5.2.1 Dispositivo experimental

La síntesis de nanoclusters de FePt ha sido llevada a cabo en el dispositivo similar al empleado para la obtención de NPs de Au-Fe₃O₄ (Figura 3.1). No obstante, en este caso la boca del matraz por la que se añaden los reactivos se sella mediante un tapón reversible de silicona por la cual reactivos restantes son inyectados mediante una aguja de acero inoxidable evitando así la ruptura de la atmósfera libre de oxígeno del interior del matraz y permitiendo la extracción de alícuotas durante el proceso. Esto nos permite evitar que las NPs de Fe se oxiden durante el proceso de reacción. Una descripción detallada del dispositivo puede leerse en la sección experimental del capítulo 2.

5.2.2 Síntesis de nanoclusters

Los CNCs de FePt se obtuvieron mediante descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro Fe(CO)₅ y reducción de acetilacetionato de platino Pt(acac)₂ en una disolución de bencil éter en presencia de ácido oleico (OA) y oleilamina (OY) como surfactantes. La ruta seguida para la síntesis de CNCs se recoge en el diagrama de la Figura 5.2.

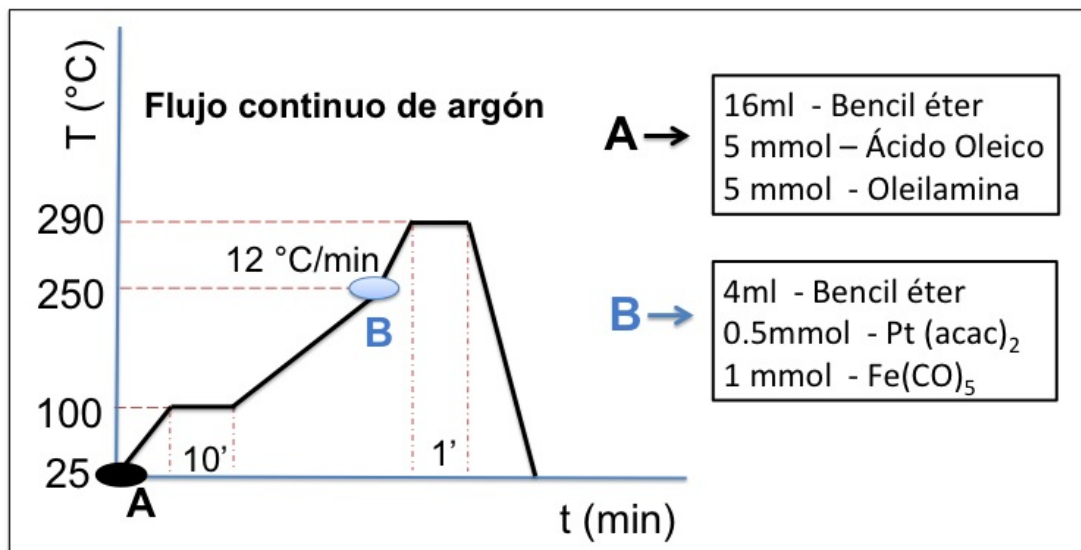


Figura 5.2: Esquema de la ruta seguida para la síntesis de nanoclusters de FePt.

5.2 Desarrollo experimental

Inicialmente se prepara una disolución de 16 ml de bencil éter, 1,64 ml (5 mmol) de OY y 1,58 ml (5 mmol) de OA y se añade al matraz corazón. La disolución se calienta hasta 100 °C mientras es agitada mecánicamente a una velocidad de entre 2000-3000 rpm. La disolución se mantiene durante 10 minutos a esta temperatura con el fin de obtener una mezcla homogénea y además evaporar así los restos de solventes indeseados y/o de agua que aún puedan quedar en el matraz. Además, se hace pasar un flujo constante de gas argón con el fin de desplazar el oxígeno tanto del interior del matraz como de la disolución y poder controlar el grado la oxidación de las partículas una vez añadido el precursor de hierro.

Mientras tanto, en un vaso de precipitados de 25 ml de capacidad se prepara una disolución de 198 mg (0,5 mmol) de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ y 4 ml de bencil éter y se calienta hasta 100 °C en presencia de gas argón mientras es agitada magnéticamente. Con esto se consigue no solo que al inyectar las sales de platino en la disolución principal permanezcan ya homogéneamente disueltas en el disolvente sino que además, el choque térmico que sufre la reacción al inyectarlas a 100 °C es menor que si se hiciese a temperatura ambiente y por tanto se evita una reducción excesiva de la temperatura de reacción.

Una vez han transcurrido los 10 minutos, la disolución que contiene el disolvente y los surfactantes se calienta hasta 250 °C. Tras alcanzar esa temperatura se inyecta la disolución de bencil éter/platino en el matraz corazón e inmediatamente se inyectan 0,136 ml (1mmol) de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Se observan vapores blancos que indican que el precursor de hierro se está descomponiendo térmicamente y además se pueden ver como la disolución va adquiriendo un color marrón hasta tornarse negro, indicativo de que el FePt se está nucleando. Nada mas añadir los precursores metálicos a la disolución, se activa el circuito de refrigeración del agua y se minimiza el flujo de gas argón para evitar el desplazamiento de vapores durante el proceso de descomposición del precursor de hierro evitando así pérdidas del material. La disolución se calienta hasta 290 °C a un ritmo de 12 °C/minuto. Cuando la disolución alcanza esta temperatura, se mantiene constante durante 1 minuto e inmediatamente después se retira la manta calefactora y el sistema es enfriado hasta temperatura ambiente.

Una vez a temperatura ambiente, el matraz es abierto al aire y los CNCs de FePt son precipitados con 40 ml de etanol tras centrifugarlos a 12.000 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante, que consiste en una mezcla del disolvente, de los precursores que no han

reaccionado y de los surfactantes no ligados, es descartado y el residuo es redispersado en 10 ml de hexano mediante la ayuda de un baño de ultrasonidos. A esta disolución se le añaden 30 ml de etanol y se centrifuga nuevamente con el fin de volver a precipitar los CNCs. Este proceso de purificación se repite varias veces mas hasta que el sobrenadante presenta un aspecto incoloro. Por último, las CNCs son redispersados y almacenados en hexano para su posterior utilización.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización estructural

En la Figura 5.3a) se muestra una imagen de TEM de los CNCs de FePt. Como puede observarse, los CNCs aparecen claramente separados unos de otros sobre la película de carbono amorfo. Los CNCs presentan una forma esférica y una distribución de tamaño uniforme. Esta distribución de tamaño se ve representada en el histograma de la Figura 5.3b). Mediante un ajuste a una función log-normal de la distribución de tamaños de los CNCs obtenidos a partir de las imágenes de TEM, se estima que el diámetro medio de cluster es de 21 ± 3 nm. Como puede observarse en la imagen de HRTEM de la Figura 5.3c), cada uno de los CNCs está formado por un conjunto de NPs de FePt que presentan un tamaño medio de $4,8 \pm 0,8$ nm. Además, en la imagen pueden apreciarse los planos atómicos lo que denota que las NPs exhiben una alta cristalinidad. Mediante la transformada de Fourier de esta imagen (Figura 5.3d)) se han podido identificar las reflexiones cristalinas correspondientes a las NPs donde los puntos que aparecen en el patrón de difracción representan las posiciones atómicas en el espacio recíproco. Los puntos rodeados por círculos amarillos y rojos corresponden a las reflexiones cristalinas $\{111\}$ y $\{200\}$ respectivamente que son características de la estructura FCC de la fase desordenada A1 del FePt. La composición de los CNCs fue estimada mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) donde se analizaron numerosos grupos de CNCs depositados en diferentes regiones de la rejilla de TEM siendo la composición atómica media de $\text{Fe}_{18}\text{Pt}_{82}$.

Mediante difracción de rayos X hemos podido identificar las fases presentes en la muestra. En la Figura 5.4a) se muestra el difractograma de los CNCs de FePt junto

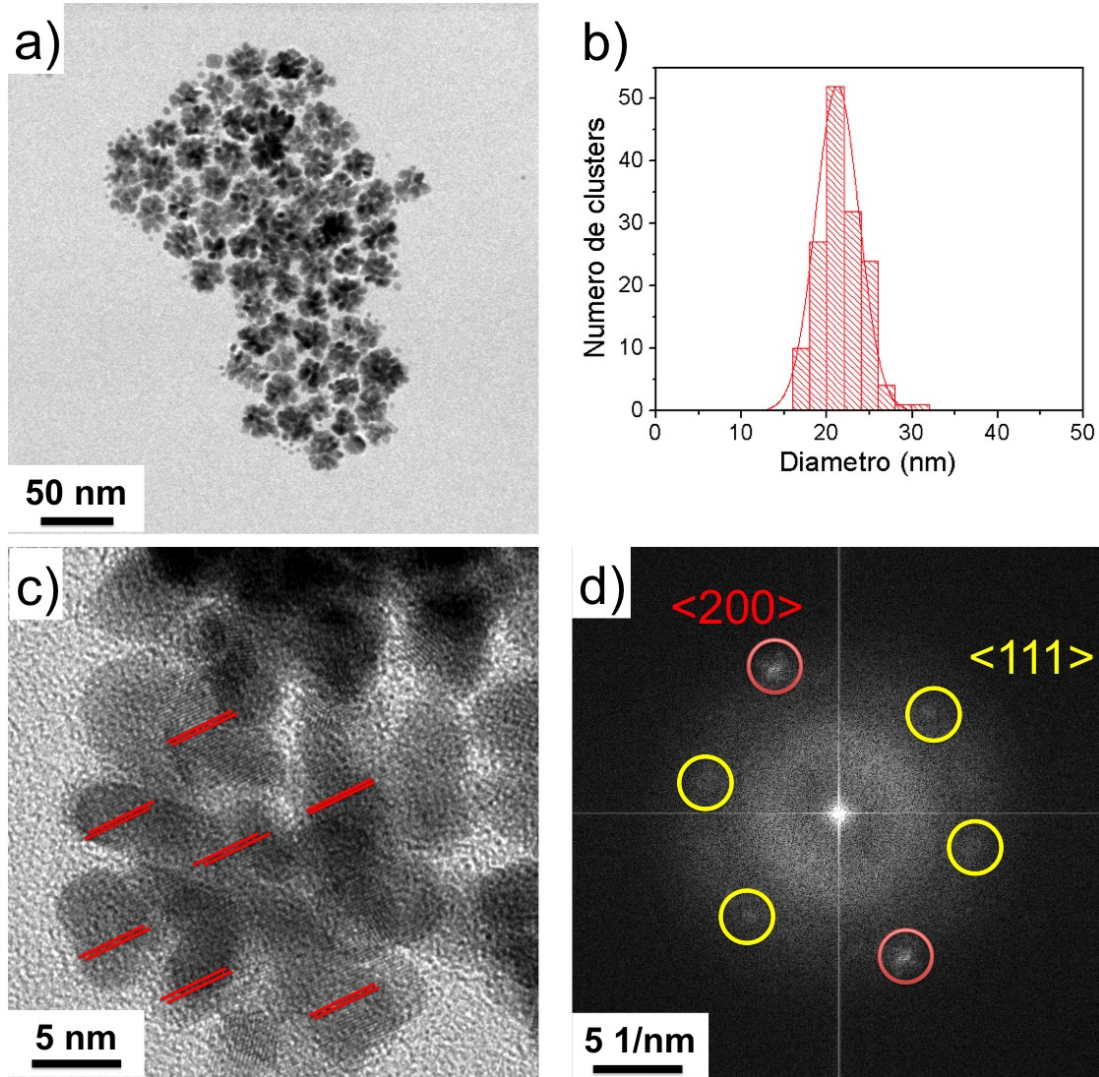


Figura 5.3: (a) Imagen de TEM de los CNCs de FePt. (b) Distribución de tamaños de los CNCs junto con un ajuste log-normal. (c) Imagen de alta resolución de un CNC. (d) Transformada de Fourier del CNC.

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

con el correspondiente a NPs de Pt puro que fueron sintetizadas mediante reducción de sales de platino con fines comparativos. Los difractogramas indican que las NPs que conforman los CNCs son altamente cristalinas como ya pudimos observar en las imágenes de HRTEM. De la posición de los picos (111), (200) y (220) que aparecen en el espectro de Rayos X se deduce que las NPs fueron sintetizadas en su estructura FCC químicamente desordenada, A1. El hecho de que no se observen picos adicionales refleja la ausencia de Fe y de FeO_x indicando así que todo el Fe está aleado con el Pt. En la Figura 5.4b) se muestra una imagen aumentada de la zona donde se encuentra el pico principal de reflexión del Pt y del FePt. Como vemos el pico correspondiente al FePt está desplazado hacia ángulos mayores con respecto al pico perteneciente al Pt indicando por tanto la contracción de la red FCC debido a la incorporación de átomos de Fe a la red del Pt. Considerando este desplazamiento se ha estimado, por medio de la ley de Bragg [170], la distancia interplanar para cada una de las tres reflexiones cristalinas observadas en el difractograma. Para cada uno de estos valores se deduce un valor de la constante de red cuyo promedio es de $a_{0(hkl)} = 3,896 \text{ \AA}$.

La fracción de átomos de Fe presentes en la aleación puede ser estimada mediante la aplicación de la ley de Vegard:

$$a_{FePt} = (1 - x)a_{Pt} - xa_{Fe} \quad (5.1)$$

Por tanto, considerando el valor de la constante de red del Fe en su estructura cristalina FCC reportado en la literatura ($a_{0(hkl)} = 3,620 \text{ \AA}$) y el valor correspondiente al Pt puro ($a_{0(hkl)} = 3,921 \text{ \AA}$) obtenido del difractograma de la figura 5.4a), se estima que la fracción atómica de Fe en la aleación es del 8 %. Cabe destacar que este valor es notablemente inferior al que obtuvimos mediante TEM-EDX (18 %). Un fenómeno similar fue observado por el grupo de Bagaria et al. [156] donde para una composición atómica del 12 % de Fe (estimado por SEM-EDX) obtenían un valor de la constante de red de $a_{0(hkl)} = 3,931 \text{ \AA}$, valor que es incluso superior al tabulado para el Pt puro masivo. Desafortunadamente, no se encuentran mas estudios reportados en la literatura para NPs de FePt ricas en platino en su estructura desordenada. Sin embargo, sí existen trabajos realizados para FePt en material masivo en los que para concentraciones similares de Fe se observa un valor mayor de la constante de red. Por ejemplo, Hayn et al. [171]

observaron que para concentraciones de Fe de 10 % y 20 % el parámetro de red tomaba valores de $a_{0(hkl)} = 3,90 \text{ \AA}$ y $a_{0(hkl)} = 3,89 \text{ \AA}$ respectivamente. Interpolando nuestro valor de la constante de red entre estos valores obtendríamos un valor de la fracción atómica presente en la aleación de 14 %. Por otra parte, Bonakdarkpour et al. [172] establecían que para concentraciones atómicas de Fe inferiores al 40 at. %, la constante de red se obtenía de la relación, $a_{FePt} = -0,0014x_{Fe} + 3,929$ la cual presentaba una variación en la pendiente de la ecuación de la ley de Vegard. En este caso, obtendríamos un valor de la concentración de Fe de 24 at. %.

El hecho de que a partir del difractograma se haya obtenido un valor de la fracción atómica de Fe presente en la aleación inferior tanto a los reportados como al calculado por TEM-EDX puede deberse a una distribución heterogénea de los átomos de Fe y Pt en las NPs. El grupo de Hwang [173] comprobó mediante Espectroscopia de Absorción Rayos X (XAS) una fuerte dependencia de las propiedades estructurales en NPs bimetálicas en función de su grado de aleación o dispersión atómica. Se ha sugerido que con el propósito de minimizar su energía superficial, las NPs de FePt pueden tener un mayor número de átomos de Pt próximos a la superficie que en el núcleo [174], lo que daría lugar a un desplazamiento del parámetro de red.

Por todo ello, parece difícil determinar con exactitud la concentración atómica de Fe en las NPs de FePt. Por tanto se ha de concluir que la mayoría de las NPs de FePt presentan una concentración de Fe comprendida entre un 10 - 20 at. %.

Por último, el tamaño medio del cristal fue estimado en $D = 4,6 \text{ nm}$ a partir de la formula de Scherrer-Debye [33]. Este valor es consistente con el valor obtenido (4,8 nm) a partir de las imágenes de TEM.

5.3.2 Caracterización magnética

En la Figura 5.5a) se muestran las curvas de imanación medidas a 5 K y 300 K en presencia de un campo magnético máximo aplicado de 50.000 Oe. Los CNCs exhiben un comportamiento ferromagnético a baja temperatura presentando, como vemos en el insertado de la figura, un campo coercitivo de alrededor de 750 Oe aunque cabe resaltar que el material se encuentra aun lejos de la saturación. Esto puede explicarse a que debido al breve tiempo de reacción, cabría esperar una amplia distribución de

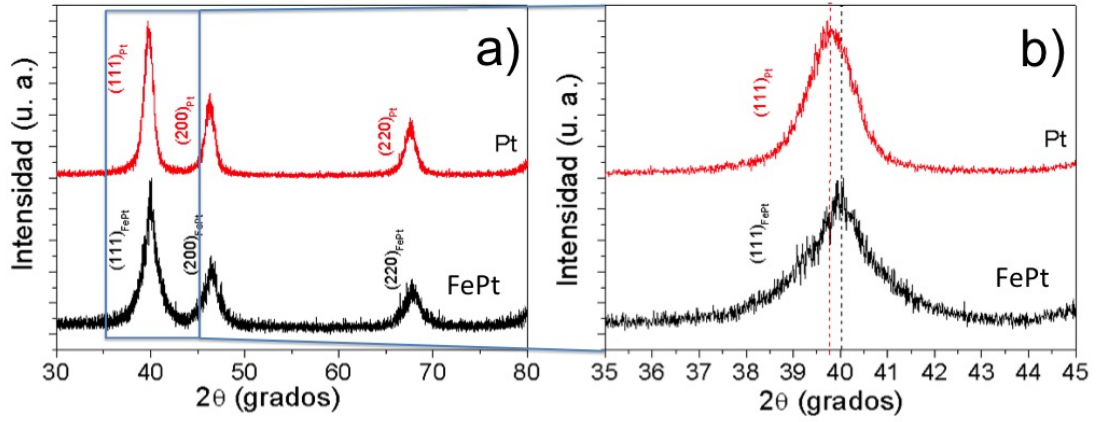


Figura 5.4: (a) Difractogramas de Rayos X de los CNCs de FePt y Pt. (b) Zoom de los picos principales de reflexión del FePt y Pt.

composiciones entorno a la composición media estimada por EDX-TEM ($\text{Fe}_{18}\text{Pt}_{82}$) [175], lo que implicaría la existencia de NPs de FePt con concentraciones mas ricas en platino que la media estimada. Estas NPs, al igual que el Pt, mostrarían un comportamiento paramagnético que se vería reflejado en la curva de imanación. Además, la posible existencia de NPs de FePt con un comportamiento superparamagnético también podrían ser la causa de este comportamiento debido a la gran dificultad que presentan estos materiales a orientar todos sus momentos magnéticos en la dirección del campo incluso a campos magnéticos muy elevados. Sin embargo, cuando los CNCs fueron medidos a temperatura ambiente, presentaban un comportamiento paramagnético. Se ha observado que la imanación de saturación de las NPs de FePt dependen fuertemente del tamaño mostrando un comportamiento similar al nuestro en partículas de diámetro inferior a 5 nm [162].

En la Figura 5.5b) se registra la dependencia de la imanación con la temperatura medidas bajo un campo magnético un aplicado de 100 Oe tras enfriar la muestra sin campo (ZFC) y con campo (FC). Como vemos se observa una temperatura de bloqueo de aproximadamente $T_B = 18$ K. Teniendo el cuenta que el tamaño medio de las NPs de FePt que conforman los CNCs fue estimado por TEM-EDX en $D = 4,8$ nm, se puede estimar el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina (K_u) mediante la expresión:

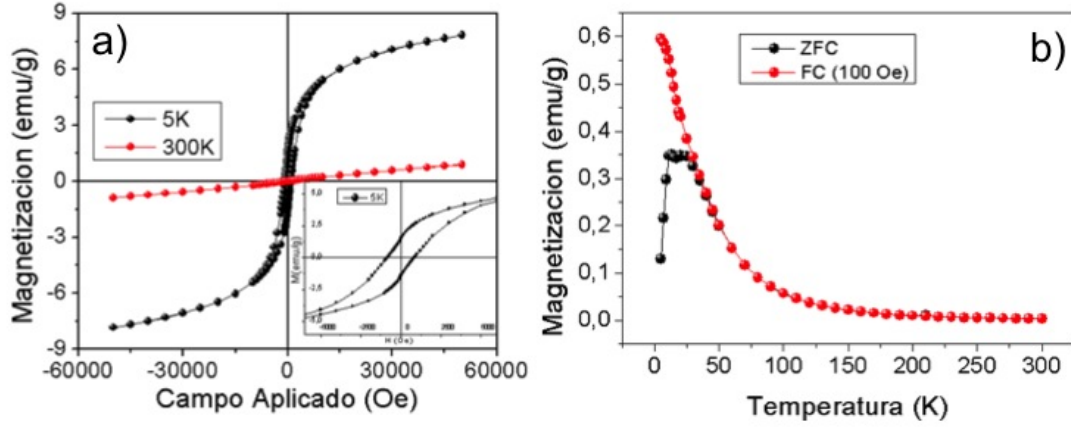


Figura 5.5: (a) Ciclos de histéresis de los CNCs de FePt medidos a 5 K y 300 K. (b) curvas ZFC-FC medidas bajo un campo aplicado de 100 Oe.

$$25k_B T = K_u < V > \quad (5.2)$$

donde k_B y V son la constante Boltzmann y el volumen de una partícula respectivamente. Por tanto, el valor estimado es de $K_u = 1,1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Este valor de la anisotropía es superior al registrado para aleaciones de FePt₃ en material masivo, siendo este $K_u = 3,9 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Margeat et al. [176] obtuvieron un valor de $K_u = 6,7 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ para NPs de $D = 7,9 \text{ nm}$ de composición Fe₂₉Pt₇₁. La diferencias observadas en el valor de K_u , pueden provenir de la contribución de la anisotropía superficial que se hace mas significativa medida que la relación superficie/volumen se ve incrementada [90] como es el caso de nuestras NPs ($D = 4,8 \text{ nm}$).

5.3.3 Influencia de los parámetros involucrados en la reacción

En esta sección se ha estudiado como influye la variación de algunos de los parámetros de la reacción en la forma final de los CNCs. Se ha descubierto que la temperatura de inyección de los precursores metálicos, la concentración inicial de surfactantes y el tiempo en que se mantiene la reacción a la temperatura de reflujo juegan un papel determinante tanto en la morfología como en el tamaño final y así como en el grado de dispersión de los CNCs. Mientras que la inyección de los precursores a 150 °C daba lugar la formación de NPs dispersas de FePt, su inyección a 290 °C daba lugar a una mezcla

heterogénea de NPs y CNCs de FePt con una distribución de tamaños no uniforme. Por otra parte, se observó que la reducción de la concentración de OY presente en la reacción disminuía notablemente el grado de dispersión de los CNCs. Sin embargo, la disminución de OA no solo no evitaba la formación de óxidos de hierro sino que su supresión lideraba la formación de partículas bimetalicas de FePt-FeO_x. Por último, se observó que la modificación de las proporciones iniciales de los precursores no inducía cambios ni en la morfología ni en la composición pero sí en el tamaño final de las NPs que forman los CNCs.

5.3.3.1 Influencia de la temperatura de inyección de los precursores

Para evaluar la influencia de la temperatura de inyección de los precursores metálicos sobre la formación de los CNCs se ha seguido la ruta experimental descrita en la sección 5.2.2) solo que en este caso, la inyección de los precursores se realizó a 150 °C, 250 °C, 260 °C y 290 °C. En la Figuras 5.6a) y 5.6b-d) se muestran las imágenes TEM de las NPs y de los CNCs obtenidos respectivamente.

En primer lugar, cuando los precursores metálicos eran inyectados a 150 °C no se observaban CNCs de NPs de FePt sino que estas permanecían dispersas en disolución (Figura 5.6a)). El hecho de inyectar a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de reducción/descomposición de los precursores, permite a los surfactantes recubrir por completo a las partículas que se van formando con mayor lentitud, evitando así la agregación de estas y por tanto la formación de clusters.

Por otra parte, se ha observado que a temperatura elevadas, una pequeña variación en la temperatura de inyección de los precursores influye significativamente en el tamaño final de los CNCs. La inyección de precursores a 250 °C daba lugar a CNCs dispersos de 21 ± 3 nm de diámetro (Figura 5.6b)). Sin embargo, cuando los precursores eran inyectados a 260 °C (Figura 5.6c)), el tamaño de los CNCs aumentaba hasta $D = 32 \pm 4$ nm. Este aumento tan significativo se encuentra estrechamente relacionado tanto con el papel que juegan el OA y la OY durante la reacción como con la rapidez de los procesos involucrados.

Una de las principales funciones que desempeñan los surfactantes es la de mantener la estabilidad coloidal. Para ello, se adsorben a la superficie de las partículas formando

una capa que evita que entren en contacto con otras partículas. Cuando el recubrimiento es total, puede alcanzar el espesor suficiente para mantenerlas separadas por repulsión estérica. En tal caso, la distancia existente entre partículas será lo suficientemente grande como para evitar que las fuerzas atractivas de Van der Waals hagan que las partículas se aglomeren.

En los experimentos llevados a cabo en esta tesis, la inyección de los precursores a temperaturas muy elevadas aceleraba considerablemente los procesos de nucleación y crecimiento de las NPs de FePt. Este hecho, impide que el OA y la OY se adsorban por completo a la superficie de las NPs lo que provoca su agregación y la consecuente formación de CNCs. Este agregación puede darse a fin de minimizar la energía superficial de las NPs [177]. En el tiempo que transcurre desde la inyección de los precursores hasta que la reacción alcanza la temperatura de reflujo (290 °C en todos los casos), las NPs se van adhiriendo a los CNCs hasta que el espesor de la capa protectora enlazada a las NPs situadas en la superficie de los CNCs es suficiente, tanto para evitar agregación de más NPs como para impedir la sinterización de los CNCs. El hecho de que exista un aumento en el tamaño de los CNCs cuando los precursores son inyectados a 260 °C en vez de a 250 °C puede justificarse de la siguiente manera:

Debido a las elevadas temperaturas a las que se inyectan los reactivos en ambos casos, la formación de núcleos ocurre de forma inminente ya que la concentración de precursores está por encima de la concentración de saturación (Figura A.2). Sin embargo, cuando la temperatura de inyección es mayor, el número de núcleos formados en un mismo espacio temporal también lo es. Esto es debido a que se produce una disminución del radio crítico o radio mínimo necesario para que los núcleos se formen a partir de las especies precursoras y no se redisuelvan (Figura A.1). Por lo tanto, la probabilidad de que se formen CNCs más grandes crece, debido a la existencia de un mayor número de núcleos (y por tanto de NPs) sin recubrimiento orgánico que buscan minimizar su energía (véase apéndice A).

Por otra parte, cuando los precursores fueron inyectados a 290 °C, se observada una mezcla heterogénea de clusters y partículas con una amplia distribución de tamaños (Figura 5.6d)). Esto se debe a que a esta temperatura los procesos de nucleación y crecimiento de las especies precursoras están teniendo lugar simultáneamente durante todo el proceso de reacción (1 minuto). La temperatura es tan elevada que las primeras

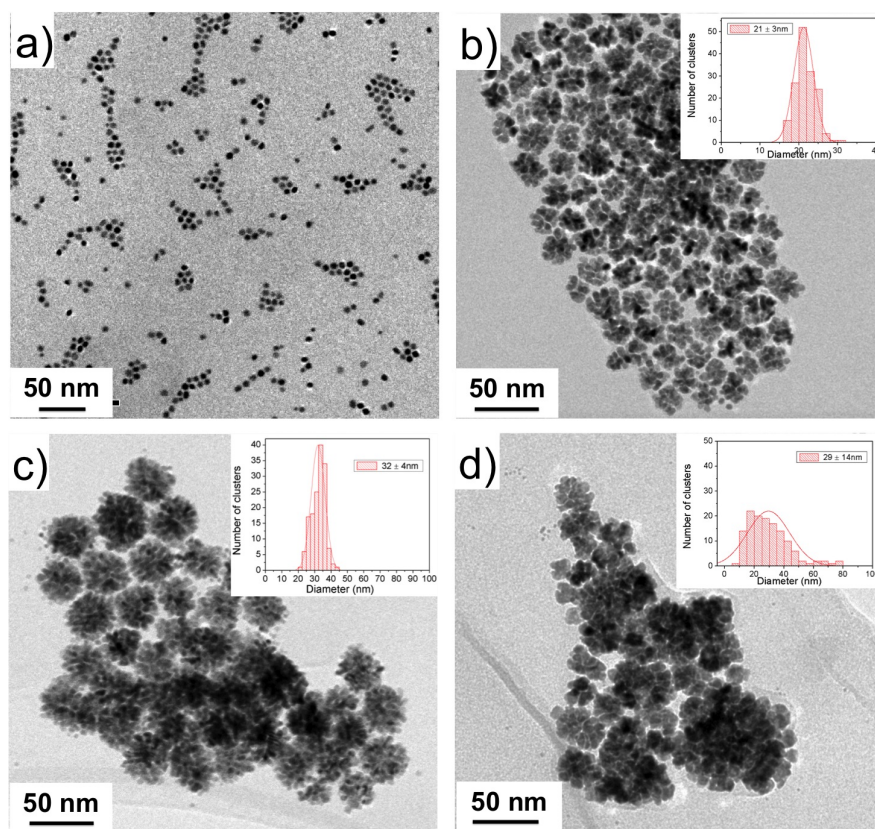
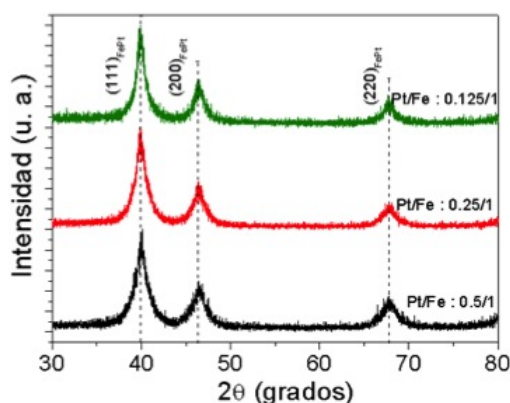


Figura 5.6: Imágenes de TEM de los CNCs de FePt cuando los precursores de Fe y Pt son inyectados a: (a) 150 °C, (b) 250 °C, (c) 260 °C y a (d) 290 °C.

semillas formadas durante el proceso de nucleación empiezan a crecer muy rápidamente debido a la elevada velocidad de difusión de las especies precursoras. El problema es que la concentración de los precursores sigue siendo lo suficientemente alta como para seguir produciendo nuevos núcleos lo que da lugar a una distribución bimodal de tamaños. Al mismo tiempo las partículas se van aglomerando dando lugar a los CNCs.

5.3.3.2 Influencia de la concentración inicial de los precursores

Puesto que los CNCs se forman a partir de la agregación controlada de NPs, cabe esperar que sus propiedades dependan en mayor medida de la morfología, composición y tamaño de aquellas que los constituyen. Por ello, se ha estudiado la repercusión de la cantidad de precursores empleados en la reacción sobre el estado final de las NPs.



Relación molar Pt/Fe	d_{111} (Å)	a_{0hkl} (Å)	Composición XRD	Composición TEM-EDX	D_{XRD} (nm)
0.5/1	2.248	3.896	Fe ₈ Pt ₉₂	Fe ₁₈ Pt ₈₂	4.6
0.25/1	2.252	3.90	Fe ₇ Pt ₉₃	Fe ₁₅ Pt ₈₅	5
0.125/1	2.253	3.901	Fe ₇ Pt ₉₃	Fe ₁₆ Pt ₈₄	5.9

Figura 5.7: Difractogramas de Rayos X de los CNCs de FePt para las diferentes cantidades iniciales de $Pt(acac)_2/Fe(CO)_5$: 0,5/1 (negro), 0,25/1 (rojo) y 0,125/1 (verde).

En la Figura 5.7 se presentan los difractogramas de los CNCs de FePt obtenidos a partir de distintas concentraciones iniciales de precursores. Mientras que la cantidad inicial de $Fe(CO)_5$ se mantuvo en 1 mmol, la de $Pt(acac)_2$ se redujo de 0,5 mmol a 0,25 mmoles y 0,125 mmoles. Aparentemente, las tres muestras presentan patrones de difracción muy similares. Los tres picos observados se identifican con las reflexiones cristalinas (111), (220) y (200) características de la fase A1 del FePt. Por otra parte, no hay signos de oxidación ni de fases residuales en ninguno de los casos. Siguiendo el procedimiento de la sección 1.3.1, la composición de las NPs fue calculada mediante la aplicación de la ley de Vegard a partir de los valores obtenidos de la constante de red. En los tres casos, la composición atómica registraba valores comprendidos entre el 7-8 %. La composición también fue estimada a partir de TEM-EDX donde se hallaron valores muy similares entre ellos que oscilaban entre 15-18 %. Las diferencias relativas obtenidas por ambas técnicas son razonables y ya fueron discutidas previamente en la sección 1.3.1. Se puede concluir por tanto que la modificación inicial de los precursores inyectados a la reacción no parece alterar la composición final de las NPs de FePt que forman los CNCs. Sin embargo, se ha detectado un aumento del tamaño de las NPs

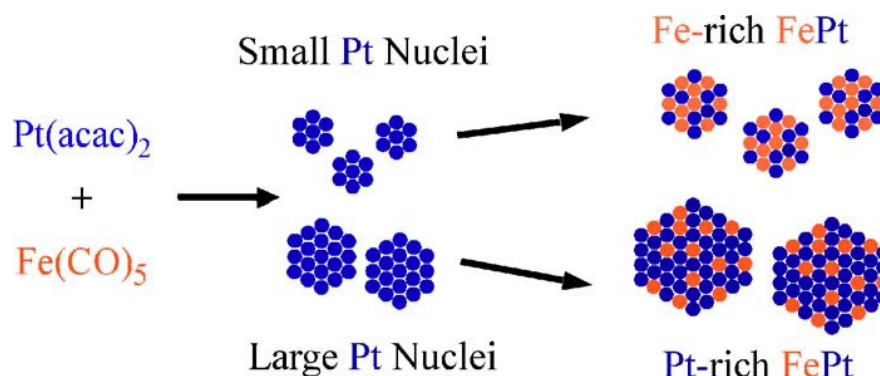


Figura 5.8: Esquema de la distribución hipotética de átomos de Fe y Pt en NPs de FePt [156].

con la disminución de la cantidad de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ empleado donde se registraron valores $D = 4,6 \text{ nm}$, 5 nm , $5,9 \text{ nm}$ para las cantidades iniciales de $0,5 \text{ mmol}$ a $0,25 \text{ mmoles}$ y $0,125 \text{ mmoles}$ del precursor de Pt respectivamente. Este resultado puede justificarse de la siguiente manera:

El mecanismo dominante de formación de NPs de FePt está basado en la formación de núcleos de Pt seguido de la difusión de átomos de Fe hacia dichos núcleos formados durante la reacción [156, 178]. Este proceso de difusión se ve mayormente favorecido cuanto menor es el tamaño inicial de los núcleos de Pt puesto que su relación área/volumen es mayor lo que los vuelve termodinámicamente menos estables. Por tanto, estos tienden a crecer mediante la difusión de los átomos que se encuentran en el medio pudiendo dar lugar a NPs de FePt con una elevada concentración de Fe (Figura 5.8). Mediante simulaciones de Monte Carlo basadas en cálculos de perturbación de energía libre, Srivastava et al. [179] predijeron que el crecimiento de semillas de Pt de 2 nm a partir de la difusión de Fe para formar NPs de FePt alcanzan el equilibrio termodinámico cuando la concentración de átomos de Fe es del 43 %.

Sin embargo, las NPs de FePt sintetizadas en este trabajo presentaban una concentración atómica media de Fe comprendida entre 10-20 %. Esto puede deberse a que cuando los precursores son inyectados en la disolución, lo hacen a una temperatura muy por encima de su temperatura de reducción/descomposición. Nada mas ser inyectados, la concentración de especies precursoras en el medio es muy elevada lo que conlleva la inminente formación de una enorme cantidad de núcleos. Inmediatamente después, estos

núcleos comienzan a crecer pero en este caso no solo lo hacen a partir de átomos de Fe sino que también lo puede hacer a partir de átomos de Pt. Esto se debe a que la rápida formación de los núcleos deja átomos de Pt en la disolución sin reaccionar. Además, se ha reportado que la velocidad de reducción de sales de platino resulta ser un proceso mucho mas rápido que la descomposición térmica del pentacarbonilo [163, 180, 181].

Al reducir la cantidad inicial de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ cabría esperar un aumento de la concentración de Fe en la composición final de las NPs de FePt. Sin embargo, hemos visto que la composición de las NPs casi no ha variado. La explicación se encuentra en el hecho de que apenas transcurren varios minutos desde la adición de precursores hasta que finaliza el experimento. Este escaso periodo de tiempo resulta ser insuficiente para que las especies precursoras del Pt se agoten, favoreciendo por tanto el crecimiento de las NPs mediante Pt en lugar de Fe.

No obstante, se ha detectado que el tamaño final de NPs aumenta a medida que disminuye la cantidad de precursor de Pt empleada en la reacción. El uso de una menor cantidad precursor de Pt, posiblemente disminuya el grado de supersaturación del Pt formándose por tanto un menor número de núcleos lo que también favorecería la etapa de crecimiento [178, 182].

En la Figura 5.9 se representan los ciclos de histeresis medidos a RT de los CNCs de FePt sintetizados a partir de las distintas cantidades iniciales del precursor de Pt empleado en la reacción. Se puede observar como la imanación ha aumentado para concentraciones menores de $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Ya que la composición final es prácticamente la misma en todos los casos, se deduce que este aumento proviene del crecimiento de las NPs que forman los CNCs [162].

5.3.3.3 Influencia del tiempo de reacción

Para investigar como evolucionan los CNCs con el tiempo de reacción, éste se mantuvo a la temperatura de reflujo (290 °C) durante una hora. La Figura 5.10 muestra imágenes de TEM de los CNCs de FePt en disolución, según el método descrito en la sección 5.2, 1 minuto y 30 minutos después de alcanzar la temperatura de reflujo.

Puede verse como cuando la reacción se prolongaba hasta los 30 minutos, los CNCs se aglomeraban formando grandes agregados. Esta agregación puede deberse a que a

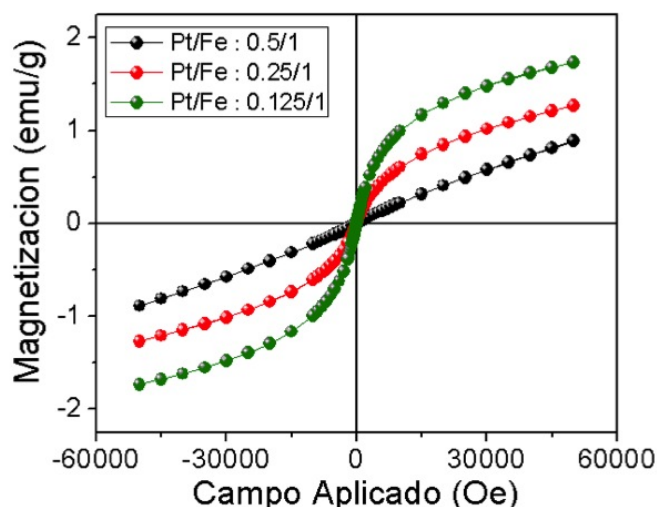


Figura 5.9: Ciclos de histéresis de los CNCs de FePt medidos a 300 K para las diferentes cantidades iniciales de $\text{Pt}(\text{acac})_2/\text{Fe}(\text{CO})_5$: 0,5/1 (negro), 0,25/1 (rojo) y 0,125/1 (verde).

temperaturas tan elevadas, puede producirse una ruptura del enlace de algunas cadenas de surfactante adheridas a la superficie de la partículas. Esta agregación puede atribuirse también a la formación de puentes macromoleculares entre la superficie de las NPs que se encuentran en las capas exteriores de algunos CNCs. La estimación del tamaño así como del estado de agregación de los CNCs en disolución fueron llevados a cabo mediante la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz (DLS). En la Figura 5.11 se representan las funciones de distribución del tamaño de los CNCs dispersos en hexano para los distintos tiempos de reacción tras alcanzar la temperatura de reflujo de 290 °C. En la tabla adjunta se recogen los valores extraídos de las funciones de distribución. Tras 1 minuto de reacción, el 86 % de los CNCs presentaba un tamaño en disolución de 21 nm y tan solo el 14 % mostraba indicios de agregación con tamaños de alrededor de 240 nm. 5 minutos más tarde, la proporción de CNCs en dispersión había caído hasta el 68 % lo que indicaba la formación de un mayor número de agregados. Tras 30 minutos de reacción, el número de CNCs en disolución apenas superaba al de agregados siendo este del 45 %.

La composición atómica de las NPs, estimada mediante EDX-TEM, aumentó desde el 18 % hasta el 26 % de Fe. Este incremento sugiere que a medida que avanza el tiempo de reacción, el número de átomos de Fe que difunden hacia la superficie de FePt

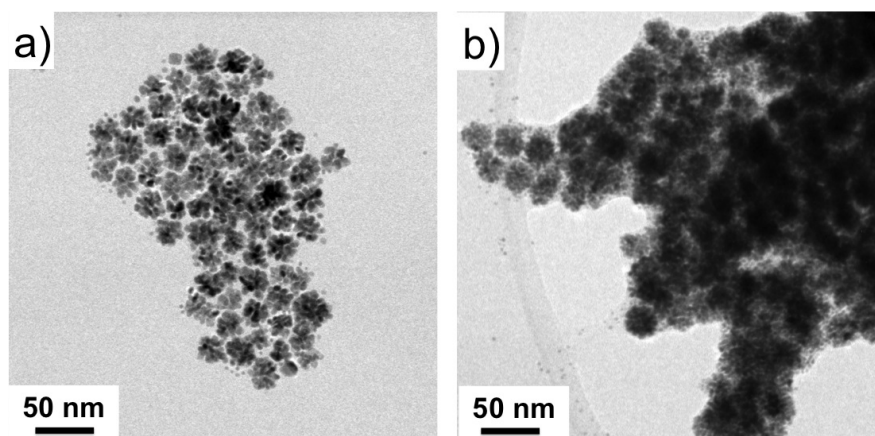


Figura 5.10: Imágenes de TEM de los CNCs de FePt cuando la reacción se mantuvo a la temperatura de reflujo durante: (a) 1 minuto y (b) 30 minutos.

predomina frente al de átomos de Pt. Este fenómeno confirma el mecanismo de formación de las NPs descrito en el apartado anterior. Tras aumentar el tiempo de reacción, llega un momento en que la mayor parte de las especies precursoras de Pt en disolución se han consumido y solo quedarían las especies precursoras del Fe fundamentalmente debido a que la velocidad con la que se reduce el $\text{Pt}(\text{acac})_2$ es mayor que la de descomposición de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [163, 180, 181]. Indudablemente, también se forman núcleos de Fe tras la inyección de los precursores (muy probablemente eliminados durante el proceso de lavado) pero sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que la difusión de átomos de Fe hacia la superficie de núcleos de Pt es energéticamente más favorable que hacia semillas de Fe. Por lo que, durante la etapa de crecimiento, los átomos de Fe y de Pt tienden a difundirse a la superficie de los núcleos de Pt mientras que los de Fe ya no crecen mas [183]. Por otra parte, que la concentración atómica de Fe en los CNCs tan solo haya aumentado un 8 %, refuerza la hipótesis que sugiere que cuando los núcleos formados son mayores, la difusión de átomos, ya sean de Fe o de Pt, hacia la superficie de las NPs de FePt se vuelve más improbable ya que estos núcleos son termodinámicamente mas estables y no necesitan crecer más (Figura 5.8).

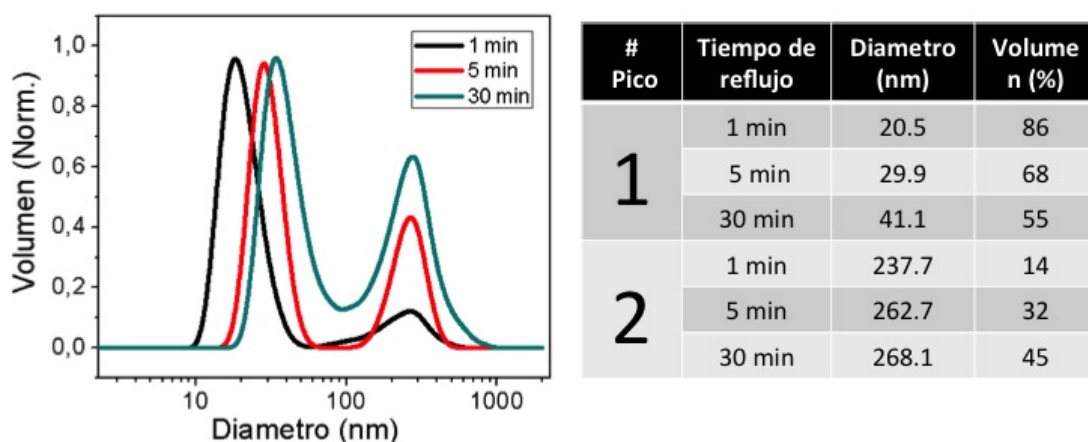


Figura 5.11: Funciones de distribución del tamaño hidrodinámico calculado en volumen de los CNCs de FePt cuando la reacción se mantuvo a la temperatura de reflujo durante: 1 minuto (negra), 5 minutos (roja) y 30 minutos (azul).

5.3.3.4 Influencia de la concentración de surfactantes

A lo largo del capítulo, se ha sugerido que los surfactantes son los principales responsables de la formación de los CNCs. El recubrimiento parcial y por tanto insuficiente de la superficie de los núcleos que se forman durante la reacción permite la agregación controlada de NPs. Además, se ha visto como la variación de la relación molar entre precursores provocaba cambios en el tamaño de las NPs lo que daba lugar a pequeñas alteraciones en el comportamiento magnético. Por ello, es sumamente importante llevar a cabo un estudio detallado para averiguar la función que desempeñan cada uno de los dos surfactantes involucrados en la reacción. Para ello, se llevaron a cabo diversos experimentos cuyas cantidades iniciales de OA y OY fueron variadas donde la suma de ambos se mantuvo siempre constante en 10 mmoles.

En la Figura 5.12a-e) se muestran las imágenes de TEM y HRTEM de las nanoestructuras de FePt obtenidas para las distintas cantidades iniciales de OY y OA empleadas. Bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 1.2.1, se puede ver que la adición de 5 mmol de OY y 5 ml de OA daba lugar a la formación de CNCs dispersos de $D = 21 \pm 3$ nm formado por NPs cristalinas de FePt (Figura 5.3, Figura 5.12c)). Sin embargo, cuando la relación de surfactantes empleada era de $OY/OA = 2/8$ y $OY/OA = 0/10$ mmoles, los CNCs presentaban un aumento de tamaño hasta $D_{2/8} = 37 \pm y$

5.3 Resultados y discusión

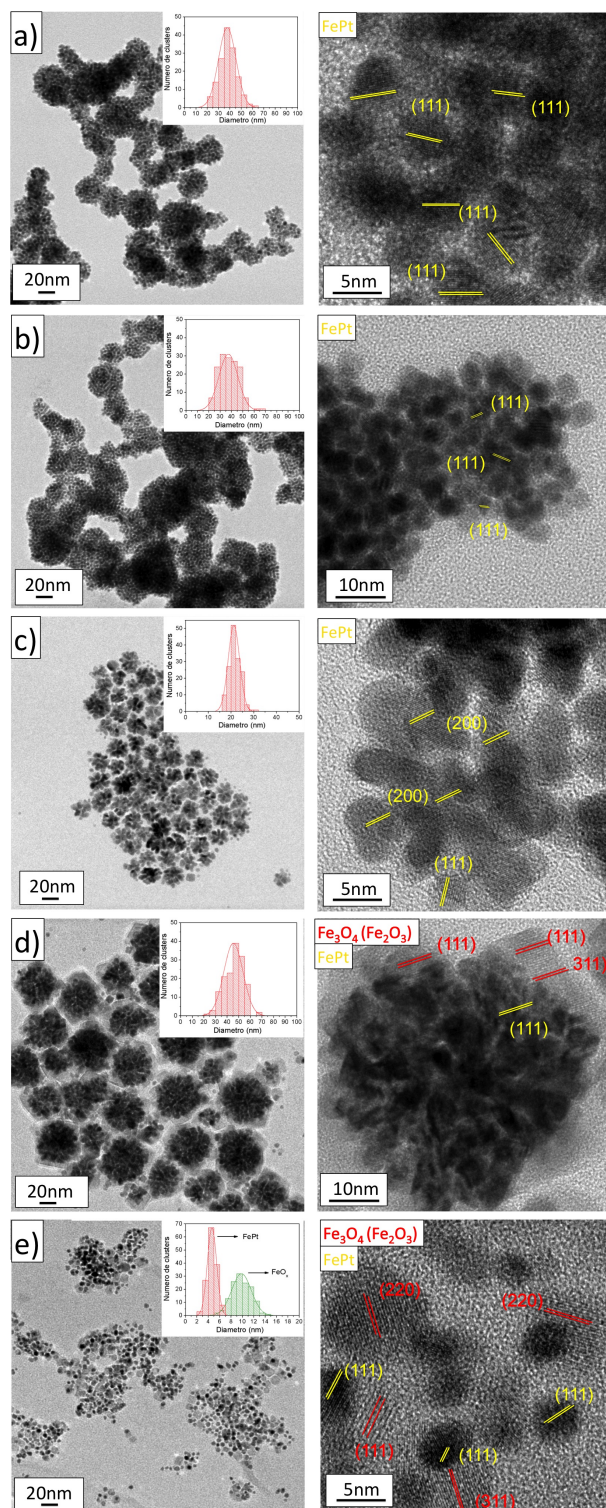
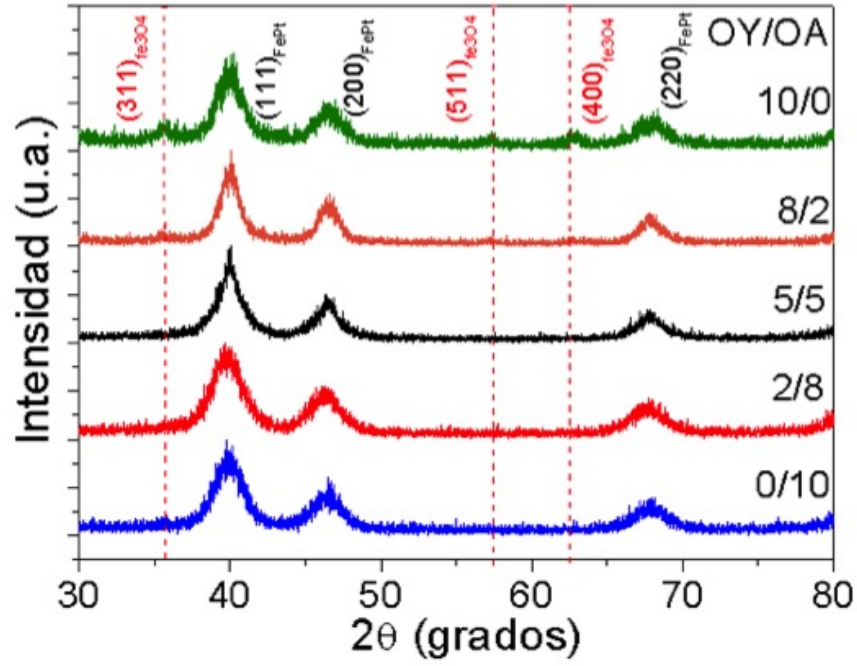


Figura 5.12: Imágenes TEM y HRTEM de los CNCs de FePt para las distintas concentraciones iniciales de los surfactantes, donde el número de mmoles empleados de OY/OA fueron: a) 0/10, b) 2/8, c) 5/5, d) 8/2 y e) 10/0.

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

8 nm $D_{0/10} = 38 \pm 7$ nm respectivamente (5.12b,a)). Sin embargo, los CNCs no se mantenían dispersos sino que entraban en contacto unos con otros. Además, el tamaño de las NPs de FePt que formaba los CNCs decrecía ligeramente hasta $D_{2/8} = 4,0 \pm 0,6$ nm y $D_{0/10} = 4,0 \pm 0,8$ nm. Por otra parte, cuando se disminuía la concentración de OA y por ende se aumentaba la de OY, bajo la relación $OY/OA = 8/2$, los CNCs también registraban un aumento de tamaño tomando valores de $D = 45 \pm 8$ nm donde además se mostraban claramente dispersos (Figura 5.12d)). A diferencia de los casos anteriores, estos CNCs aparecen recubiertos de una capa inhomogénea de contraste más claro de aproximadamente 7 nm de espesor. En la imagen de HRTEM de uno de los CNCs de la Figura 5.12d) se observa como tanto las NPs que forman el CNC como la capa que los rodea son cristalinas. Los planos atómicos marcados en amarillo pertenecen a las reflexiones (111) y (200) características del FePt mientras que los marcados en rojo se pueden identificar con las reflexiones (111) y (311) del Fe_3O_4 (o Fe_2O_3). Por tanto, los CNCs de FePt aparecen parcialmente recubiertas de una capa de Fe_3O_4 ofreciendo una estructura tipo núcleo-corteza de $FePt@FeO_x$. El último experimento se llevó a cabo en ausencia de OA por lo que se utilizaron 10 mmol de OY. Como puede apreciarse en las imágenes de la Figura 5.12e) no se observan CNCs sino dos grupos de NPs, en su mayoría conectadas, de distinto contraste. Estas NPs presentan un tamaño de $D = 4,6 \pm 0,8$ nm y $D = 9,8 \pm 1,7$ nm. Estas pueden ser fácilmente diferenciadas en la imagen de HRTEM mostrada a la derecha de la Figura 5.12e). Al igual que en la figura anterior, los planos atómicos marcados en amarillo sobre las NPs de contraste más oscuro se corresponden con la reflexión (111) del FePt, mientras que los marcados en rojo sobre las de contraste mas claro se corresponden con las distintas reflexiones del Fe_3O_4 (o Fe_2O_3). Por tanto, en ausencia de OA no se obtienen sino grupos de NPs bimetalicas de FePt- FeO_x .

En la Figura 5.13 se muestran los difractogramas de Rayos X de las nanoestructuras de FePt para las diferentes concentraciones de surfactantes empleados. Los espectros resultan ser semejantes identificándose claramente los picos (111), (200) y (220) característicos de FePt en su estructura FCC químicamente desordenada. Mediante la fórmula de Scherrer-Debye, a partir de la anchura a media altura del pico principal de cada difractograma, se obtienen valores similares de los tamaños de las NPs de FePt que forman los CNCs, comprendidos entre 3,9 y 5 nm.



OY/OA	d_{111} (Å)	a_{0hkl} (Å)	XRD	TEM-EDX	D_{XRD} (nm)
0 / 10	2.253	3.902	Fe ₆ Pt ₉₄	Fe ₁₅ Pt ₈₅	4
2 / 8	2.259	3.908	Fe ₄ Pt ₉₆	Fe ₁₂ Pt ₈₈	3.9
5 / 5	2.248	3.896	Fe ₈ Pt ₉₂	Fe ₁₈ Pt ₈₂	4.6
8 / 2	2.248	3.89	Fe ₁₁ Pt ₈₉	Fe ₅₅ Pt ₄₅	5
10 / 0	2.249	3.89	Fe ₁₁ Pt ₈₉	Fe ₆₆ Pt ₃₄	4.4

Figura 5.13: Difractogramas de Rayos X de las nanoestructuras de FePt para las distintas concentraciones iniciales de los surfactantes, donde el número de mmoles empleados de OY/OA fueron: 0/10, 2/8, 5/5, 8/2 y 10/0.

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

En las columnas 4 y 5 de la tabla adjunta a la Figura 5.13 se muestran los valores de composición estimados a partir de la ley de Vegard (XRD) y mediante la técnica de TEM-EDX. La concentración de Fe estimada por XRD se encuentra comprendida entre el 4 y 11 % siendo ligeramente superiores en los experimentos donde se utilizó mayor cantidad de OY. Si comparamos estos valores con los obtenidos por TEM-EDX, las diferencias en la composición son algo mayores excepto en los casos donde la relación entre surfactantes es OY/OA = 8/2 y 10/0. En estos casos, el porcentaje de Fe estimado por EDX-TEM es muchísimo mayor. Esto se debe a que esta técnica proporciona información local de una pequeña zona de la muestra. Sin embargo, por XRD se obtiene información global pero solo de las fases asociadas a los picos de reflexión sobre los que se realiza el análisis, y en este caso concretamente únicamente se contabilizan los átomos de Fe que forman parte de la aleación de FePt. Por otra parte, en los espectros asociados a OY/OA = 8/2 y 10/0, también se pueden apreciar 3 nuevos picos que se corresponden con las reflexiones (311), (511) y (400) del Fe_3O_4 (o Fe_2O_3). Estos picos confirman la presencia de óxidos de hierro observados en las imágenes de TEM de las Figuras 5.12d,e). Además, a estos óxidos se les puede atribuir las diferencias tan significativas de composición observadas por ambas técnicas ya que mediante la técnica EDX-TEM no solo se tienen en cuenta los átomos de Fe que forman parte de la aleación de Fe sino también los átomos que conforman las fases de FeO_x .

Por tanto, se ha comprobado que no solo la falta de recubrimiento total de las NPs mediante una capa protectora da lugar a la estructura CNC sino que su formación también depende fuertemente del tipo de surfactante empleado en la reacción. Para conocer el estado del enlace formado entre la superficie NPs de FePt que constituyen los CNCs y los surfactantes empleados se ha llevado a cabo un estudio por medio de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) de varias muestras para distintas cantidades iniciales de OY y OA empleadas.

En la Figura 5.14 se muestran los espectros de absorción normalizados en la región del IR medio de los CNCs de FePt cuando la relación de surfactantes empleada era de OY/OA = 0/10, 5/5 y 10/0 mmoles. Mediante esta técnica se ha investigado la disposición de los enlaces moleculares de los surfactantes en la superficie de las NPs que componen los CNCs.

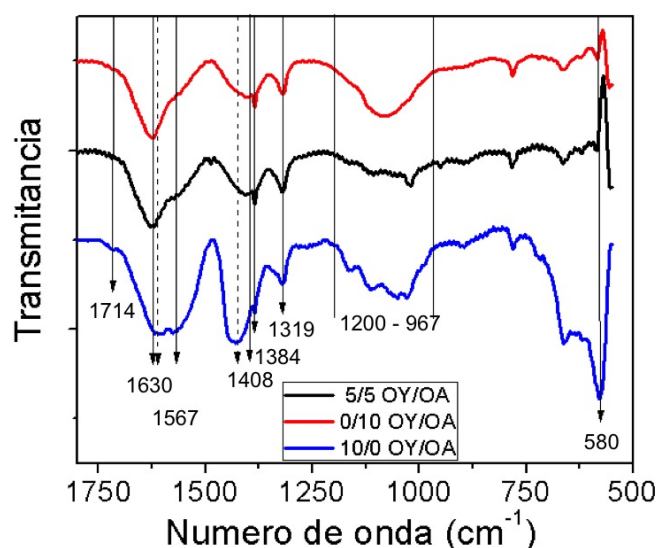


Figura 5.14: Espectros IR de los CNCs de FePt para las distintas concentraciones iniciales de los surfactantes, donde el número de mmoles empleados de OY/OA fueron: 0/10, 5/5 y 10/0.

En primer lugar, se observa una banda de absorción comprendida entre (1680-1470) cm^{-1} . En esta banda se registran dos picos a 1630 cm^{-1} y a 1567 cm^{-1} . Generalmente, El pico 1630 cm^{-1} se asocia a los modos de vibración de tijereteo del grupo amino $\delta(-\text{NH}_2)$ y $(-\text{NH}_3^+)$ ambos procedentes de la vibración de las moléculas presentes de OY [184]. Si así fuere, este pico no debería observarse en los CNCs sintetizados en ausencia de OY y sin embargo, esta presente y con una intensidad similar. Por lo tanto, la aparición de este pico debe atribuirse a los modos de vibración de $(-\text{C}=\text{C})$ [185] ya que estas se encuentran tanto en el OA como en el OY.

Por otra parte, el pico registrado a 1567 cm^{-1} se corresponde con el modo de vibración de estiramiento antisimétrico del anión $\nu_a(\text{COO}^-)$ procedente de la OA. Sin embargo, se ha detectado que la intensidad de este pico aumenta a medida que se incrementa la cantidad de OY añadida por lo que puede deberse a la contribución de modo de vibración del grupo amino $\delta(-\text{NH}_2)$.

A continuación, aparece un pico a 1408 cm^{-1} que se corresponde con el modo de vibración de estiramiento simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ de los ácidos carboxílicos (OA). Los modos $\nu_{s,a}(\text{COO}^-)$ junto con la ausencia del pico 1714 procedente de las moléculas de

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

ácido oleico libre del grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), indican que todo el OA de la muestra está enlazado a la superficie de las NPs formando carboxilatos [186]. De la distancia de separación entre los picos correspondientes a los modos $\nu_{s,a}(\text{COO}^-)$ de vibración, $\Delta = 159$, se deduce que las cadenas del OA están enlazadas a la superficie de las NPs formando ligandos bidentados de puente [187]. Este pico no aparece en el espectro correspondiente a los CNCs sintetizados en ausencia de OA. En cambio, aparece un pico pronunciado a 1426 cm^{-1} que puede atribuirse al modo de vibración de tijereteo del enlace ($-\text{CH}_3$) procedente de las aminas. La elevada intensidad de este pico sugiere que las vibraciones no solo se producen debido al enlace amina-Pt sino también al enlace formado entre el grupo amino y las NPs de FeO_x para en caso en que $\text{OY/OA} = 10/0$.

También se observan dos picos a 1319 y 1384 cm^{-1} . Estos, que aparecen en los tres espectros, se corresponden con el modo de vibración de tijereteo del enlace (C-C-H) [188].

También se observa una banda de absorción en el rango de $(1200-967) \text{ cm}^{-1}$. La presencia de un único pico, en el caso de la síntesis con OA, es atribuido a las flexiones del enlace C-O-H de las moléculas enlazadas a través de oxígenos. Mientras que la multitud de picos que aparece en la síntesis con OY se explica desde la vibración de tensión del enlace C-N de las aminas [189].

Por último, en el espectro asociado a la síntesis en ausencia de OA, aparece un pico muy pronunciado a 580 cm^{-1} . Este pico procede de distorsiones de las posiciones octaédricas y tetraédricas de los enlaces de Fe-O de las NPs de FeO_x [190].

En definitiva, los picos de absorción de la Figura 5.14 muestran que ambos surfactantes se encuentran químicamente enlazados a la superficie de las NPs. Además, se ha podido descartar la presencia de cadenas libres debido a la ausencia del pico a 1714 cm^{-1} . Por último, la presencia del pico entorno a 600 cm^{-1} sugiere la existencia de fases de óxido de Fe únicamente en la muestra sintetizada en ausencia de OA, resultado que se encuentra en concordancia con lo observado en las imágenes de TEM de la Figura 5.12.

Las Figuras 5.15a) y b) recogen los ciclos de histeresis medidos a 5 K y 300 K de las CNCs preparados con distintas cantidades iniciales de surfactantes OY/OA. Cuando la relación de surfactantes empleada era de $\text{OY/OA} = 2/8$, $5/5$ y $0/10$ mmoles, los CNCs presentaban a temperatura ambiente una M_s inferior a 1 emu/g . Sin embargo,

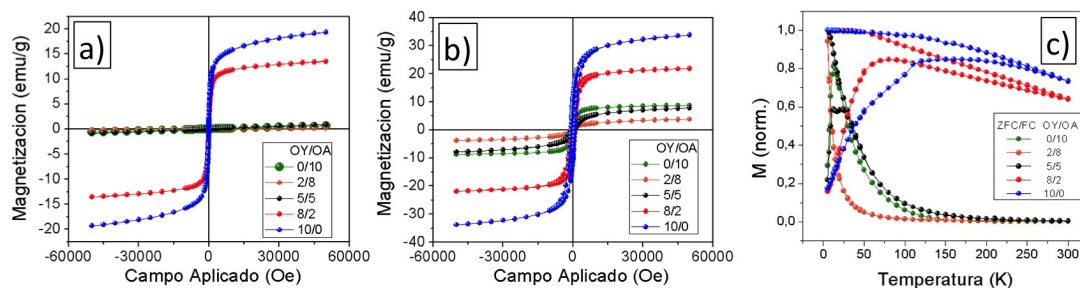


Figura 5.15: Ciclos de Histéresis medidos a a) 300 K , b) 5 K y c) curvas ZFC-FC de los CNCs de FePt para las distintas concentraciones iniciales de los surfactantes, donde el número de mmoles empleados de OY/OA fueron: 0/10, 2/8, 5/5, 8/2 y 10/0.

para $OY/OA = 8/2$ y $10/0$ mmoles, el valor de la M_s tomaba valores de hasta 14 y 20 emu/g respectivamente. Este aumento de M_s puede provenir de la contribución de los FeO_x formados durante la reacción. Sin embargo, este valor está muy por debajo del valor de la magnetita masiva, $M_s = 80$ emu/g. Esta reducción de la M_s se debe tanto a la contribución negativa del surfactante enlazado a la superficie de los CNCs como a posibles cantidades de óxido de hierro amorfo debido al escaso tiempo al que se mantiene la reacción después de inyectar los precursores que no les ha permitido cristalizar. Además, gran parte de la muestra está constituida por NPs de FePt que en las condiciones que fueron sintetizadas, presentaban valores de M_s del orden de unos pocos emu/g, por lo que su contribución reducía notablemente el valor global de la M_s .

La Figura 5.15c) muestra las curvas ZFC-FC medidas en presencia de un campo externo aplicado de 100 Oe. Como se puede observar, para aquellas muestras sintetizadas bajo la relación de surfactantes $OY/OA = 5/5$ y $0/10$ mmoles, la temperatura de bloqueo presenta valores de $T_B = 18$ y 11 K respectivamente siendo incluso inferior a 5 K para aquella cuya relación era $OY/OA = 2/8$ mmoles. Estos valores son razonables teniendo en cuenta el tamaño de partícula y sobre todo que la concentración atómica de Fe es inferior en todos los casos al 20 %. Cabe notar que T_B se encuentra estrechamente vinculada a la concentración relativa de Fe donde para las concentraciones atómicas de 12 %, 15 % y 18 % esta aumenta de < 5 K, 11 K y 18 K.

Sin embargo, para las muestras preparadas en ausencia de ácido oleico ($OY/OA = 8/2$ y $10/0$ mmoles), la temperatura máxima observada en la curva ZFC está entorno a 80 K y 120 K. Además, se puede observar como ambas curvas permanecen sin tocarse

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

hasta $T = 250$ K, probablemente debido a la distribución de anisotropías asociadas al FeO_x . Fenómeno que puede verse acentuado por la interacción entre partículas en uno de los casos o entre las capas que recubren los clusters en el otro. En cualquier caso, ambos comportamientos reflejan la importancia de la presencia del FeO_x sobre la respuesta magnética de la muestra.

5.4 Mecanismo de formación de los nanoclusters

La energía total de interacción de una partícula en dispersión es el resultado de la suma de las siguientes contribuciones: $E_t = E_{VdW} + E_{dm} + E_{El} + E_{est}$ que provienen de las distintas fuerzas atractivas y repulsivas. E_{VdW} es el potencial de Van der Waals, E_{dm} es la energía magnética dipolar, E_{El} es la energía de repulsión electrostática y E_{est} la de repulsión estérica. La interacción de Van der Waals es de carácter atractivo y depende fuertemente tanto del tamaño de la partícula como de la distancia que lo separa de otras. Cuando esta distancia es relativamente pequeña, las fuerzas de Van der Waals vencen a la fuerzas de repulsión electrostática y se convierten en la fuerza dominante por lo que la energía total de interacción resultante, en este caso de carácter atractivo, exhibe un mínimo muy por debajo de $k_B T$ dando lugar a la agregación de partículas (Figura 5.16a)). Para contrarrestar la posible agregación, las partículas se recubren de agentes poliméricos o surfactantes formando una capa protectora que evita que estas entren en contacto. Esto las mantiene lo suficientemente alejadas para que la repulsión electrostática venza las fuerzas de Van der Waals lo que mantendría las partículas dispersas (Figura 5.16b)).

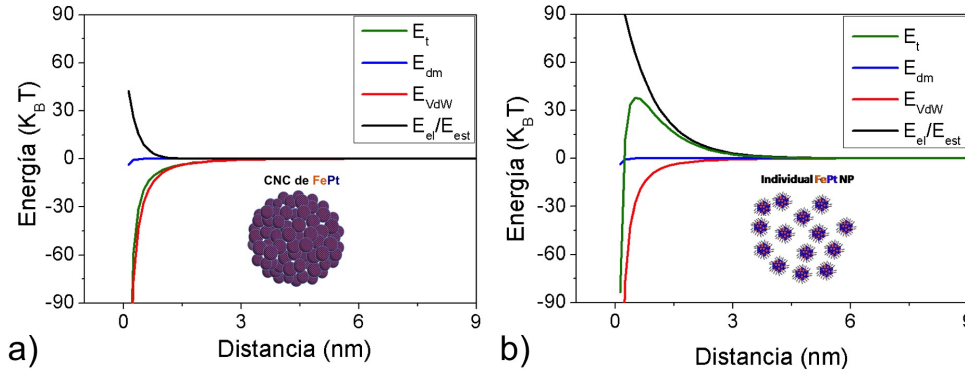


Figura 5.16: Curvas de energía potencial asociada a un conjunto de partículas (a) coloidalmente inestables y (b) estables.

Ahora bien, si la cantidad de surfactante empleado en la reacción no es suficiente para mantener a las partículas estables, vuelve a ocurrir que las fuerzas atractivas vencen a las repulsivas consiguiendo finalmente que las partículas se agreguen. Aún así, es posible que la cantidad de surfactante empleado sea suficiente para mantener a

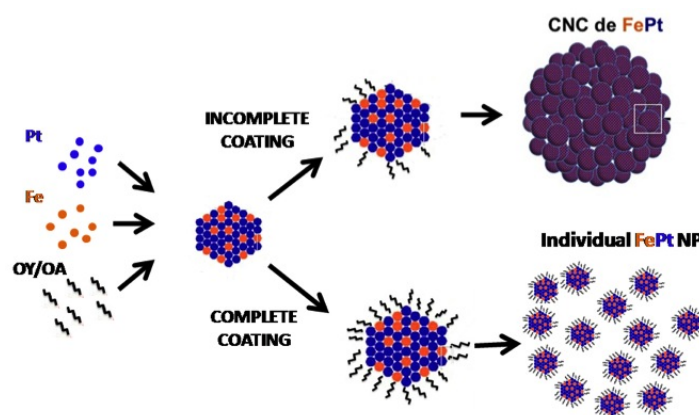


Figura 5.17: Esquema de formación de un CNC a partir de un conjunto de NPs de FePt cuando la cantidad de los surfactantes presentes OY/OA es insuficiente para mantener las NPs coloidalmente estables.

las partículas dispersas pero que los procesos de nucleación y crecimiento sucedan de forma tan rápida que no le de tiempo a los surfactantes a enlazarse a la superficie de las núcleos formados.

Eso es exactamente lo sucede en este trabajo donde se ha comprobado que la inyección de los precursores de Fe y Pt a temperaturas muy elevadas daba lugar a la formación de CNCs formados por NPs de FePt. Cuando los precursores son inyectados muy por encima de su temperatura de reducción/descomposición (p.e a 250 °C), inmediatamente se forma una elevadísima cantidad de núcleos muy pequeños y tremendamente inestables desde el punto de vista termodinámico. Debido a la rapidez a la que evoluciona la reacción, los surfactantes OY/OA empleados son incapaces de recubrir por completo la superficie de las núcleos formados. Esto hace que las partículas que entren en contacto se agreguen dando lugar a CNCs (Figura 5.17).

Sin duda, también es posible que la cantidad de surfactantes utilizada en la reacción no sea suficiente para mantener la estabilidad coloidal de las NPs. Por ellos, se llevaron a cabo nuevos experimentos donde, a excepción de las temperaturas de inyección y reflujo, se emplearon las mismas condiciones experimentales descritas en la sección 1.2.2 para la obtención de CNCs. En las imágenes de TEM de la Figura 5.18a,b), se muestran grupos de NPs obtenidas tras inyectar los precursores a 150 °C y mantener la reacción durante 2 horas a 220 °C y 250 °C respectivamente. Como puede verse en ambas imágenes, las

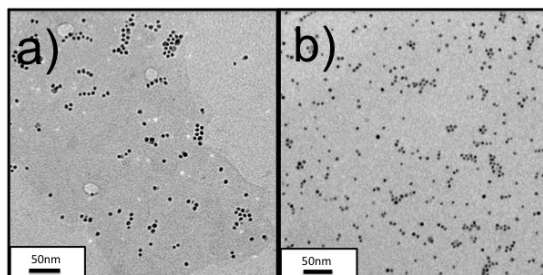


Figura 5.18: Imágenes de TEM de NPs de FePt cuando los precursores de Fe y Pt son inyectados a 150 °C manteniendo durante 120 minutos a temperatura constante de (a) 220 °C y (b) 250 °C.

partículas de FePt se encuentran claramente dispersas.

Por lo tanto, es evidente que la agregación de NPs de FePt no proviene de la deficiencia de surfactante en la reacción sino más bien de la ausencia de un recubrimiento total de su superficie debido a la elevada velocidad de los procesos de nucleación y crecimiento dentro de la reacción.

A lo largo de esta tesis también se ha comprobado que la cantidad de surfactantes o la temperatura de inyección de los precursores no son los únicos parámetros que determinan el estado final en el que se encuentran las NPs de FePt. Se ha observado que la proporción relativa entre los surfactantes empleados o el tiempo que dura la reacción juegan también un papel determinante en la formación de las distintas nanoestructuras obtenidas.

Las surfactantes, además de mantener las NPs o en este caso los CNCs dispersos, también son los encargados de protegerlos de una posible oxidación. En este trabajo, el ácido oleico y la oleilamina fueron empleados como surfactantes en la reacción debido a la elevada capacidad de coordinación que poseen con las NPs de FePt. Por un lado, el grupo funcional carboxilo ($-\text{COOH}$) del OA se enlaza a los átomos de hierro de forma covalente y da lugar a carboxilatos de hierro mientras que el grupo amino ($-\text{NH}_2$) posee una elevada afinidad con el Pt. Por ello, y como se puede ver en la Figura 5.12a,b), la ausencia o deficiencia OY da lugar a CNCs de FePt con menor grado de dispersión. Por otra parte, la falta de ácido oleico no evita la oxidación del Fe dando lugar a nanoestructuras formadas por CNCs de FePt recubiertos de una corteza de Fe_3O_4 donde su ausencia da lugar a la formación de NPs bimetálicas de FePt- Fe_3O_4 .

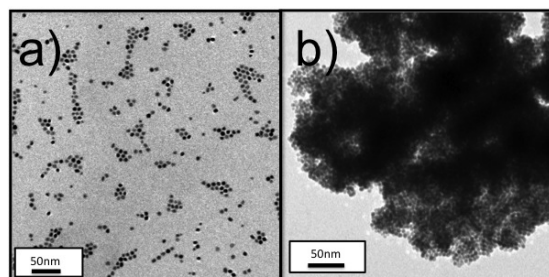


Figura 5.19: Imágenes de TEM de los CNCs de FePt cuando los precursores de Fe y Pt son inyectados a 150 °C manteniendo a temperatura constante de 290 °C durante: (a) 1 minuto y (b) 60 minutos.

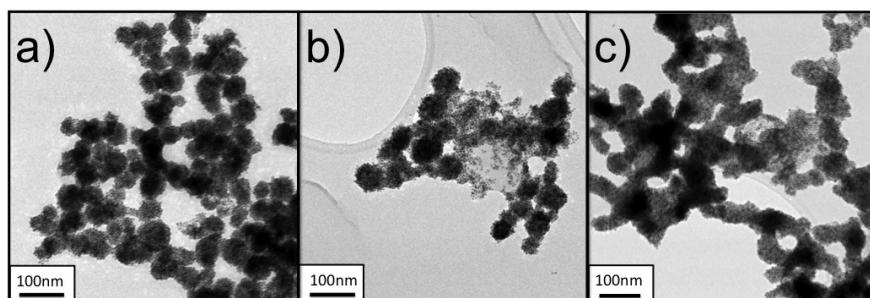


Figura 5.20: Imágenes de TEM de los CNCs de FePt cuando los precursores de Fe y Pt después de mantener la reacción a 290 °C durante: a) 1 minuto, b) 10 minutos y c) 30 minutos.

Como ya se ha demostrado, la temperatura a la que se inyectan los precursores resulta ser un factor determinante para la obtención de NPs dispersas o de agregados controlados de NPs. Sin embargo, para mantener la estabilidad de estos sistemas también hay que tener en cuenta la temperatura a la transcurre la reacción, y es que una temperatura de reflujo excesiva puede dar lugar a la agregación incontrolada de cualquiera de estos sistemas. Como vimos en la Figura 5.18, tras inyectar ambos precursores a 150 °C y llevar la reacción a 250 °C, el sistema formado por NPs dispersas mantenía su estabilidad durante un largo periodo de tiempo. Sin embargo, al llevar la reacción a 290 °C el resultado es muy diferente. Aparentemente y tras un minuto de reacción, las NPs de FePt se mantenían coloidalmente estables (Figura 5.19a)). Sin embargo, al prolongar el tiempo de reacción, las partículas se aglomeraban formando grandes masas de agregados como el de la Figura 5.19b).

5.4 Mecanismo de formación de los nanoclusters

Este fenómeno de agregación producido a elevadas temperaturas también fue observado en los sistemas formados por CNCs de NPs de FePt a medida que se aumentaba el tiempo de reacción (Figura 5.20). Una de las causas posibles de este fenómeno, es que la densidad del disolvente disminuye debido a que la reacción se mantiene en reflujo a la temperatura similares a su temperatura de ebullición donde este está continuamente evaporándose y condensándose para volver a la disolución a través del sistema de reflujo. Cuando la densidad del disolvente disminuye lo suficiente, la capacidad de estabilización de los ligandos puede verse reducida a consecuencia de su solvatación inapropiada, entonces la interacción entre NPs se ve incrementado dando lugar a una mayor atracción entre ellos provocando así su agregación [191, 192]. No obstante, la teoría mas probable es que a temperaturas tan elevadas parte de los surfactantes que están enlazados a las NPs se desorban parcialmente provocando la formación grandes masas poliméricas [193]. Esta desorción o ruptura de los enlaces podría causar por un lado la agregación de CNCs y por el otro la liberación de las NPs enlazadas 5.20b).

Mecanismo de agregación de partículas

Como se ha investigado en este trabajo, los CNCs surgen de la agregación de NPs de FePt debido a la insuficiencia de capa surfactante protectora entorno a la superficie de cada NP. Sin embargo, el mecanismo de agregación de estas NPs no surge como simple fenómeno de coalescencia sino que las NPs adyacentes tienden a buscar una orientación cristalográfica común.

Cuando dos partículas se agregan tienden a orientar sus planos cristalinos en la misma dirección con el fin de minimizar la energía libre de Gibbs. Este proceso ocurre en segundos y da lugar a agregados o clusters de NPs con una sola orientación cristalina. Este fenómeno, conocido como 'oriented attachment' [194], puede apreciarse en la imagen de HRTEM de la Figura 5.3c) donde se observa como la mayoría de las NPs que forman el CNC tienen sus planos cristalinos (200) orientados en la misma dirección. Este fenómeno también resulta ser el método preferencial de crecimiento de NPs de FePt anisotrópicas a diferencia de las isotrópicas que lo hacen mediante envejecimiento de Ostwald [195].

5.5 Aplicaciones

5.5.1 Aplicaciones biomédicas

Típicamente, las NPs de FePt se han sintetizado para su posterior utilización como dispositivos de grabación magnética de ultra alta densidad. Estas NPs son de gran interés ya que tras un tratamiento térmico adecuado, los átomos de Fe y Pt se ordenan químicamente (fase $L1_0$) dando lugar a valores extremadamente altos del campo coercitivo y de la energía de anisotropía magnetocristalina. Sin embargo, las NPs de FePt en su fase químicamente desordenada ($A1$) están empezando a recibir bastante atención en el campo de la biomedicina. Esto se debe a que a temperatura ambiente, para un rango de composición y tamaño determinados, presentan un comportamiento superparamagnético junto con una elevada anisotropía. Además, las NPs de FePt resultan ser químicamente estables mostrando una gran resistencia a la oxidación.

En 2003, el grupo de Gu estableció un protocolo para detectar y capturar bacterias Gram-Positivas mediante un conjugado de Vancomicina-FePt [196]. El uso de NPs de FePt permitía detectar bacterias a concentraciones ultra bajas de varios cfu/ml (cfu = colony forming units), un orden de magnitud por debajo de los valores obtenidos en los ensayos realizados hasta el momento. También se ha demostrado que las NPs de FePt funcionalizadas y enlazadas a proteínas recombinantes etiquetadas con histidina forman conjugados muy útiles en la detección sensible e instantánea de patógenos a concentraciones ultra bajas [197]. Por otra parte, se ha probado la potencial aplicabilidad de las NPs de FePt como agentes de contraste [198] ya que mejoran el acortamiento del tiempo de relajación transversal (T_2) de los protones del agua que están a su alrededor al aplicarles un campo magnético [199]. Además, las NPs de FePt poseen un elevado coeficiente de absorción a los rayos X, lo que las convierte en excelentes candidatas para la obtención de imágenes a nivel molecular mediante el uso simultáneo de las técnicas de Imagen por Resonancia Magnética (IRM) y Tomografía Axial Computarizada (TAC) [200]. También se han llevado a cabo estudios teóricos para evaluar la capacidad de las NPs de FePt para posterior uso en la terapia de tumores por hipertermia magnética [201, 202].

La dificultad para crecer las NPs de FePt por encima de los 10 nm obstaculiza el estudio y posterior desarrollo y optimización de estos sistemas y limita su uso en aplicaciones como la bioseparación, el reparto de fármacos o como agentes de contraste. En bioseparación se requiere aumentar el tamaño de las partículas ya que en numerosas ocasiones no pueden ser separadas de la mezcla en disolución por métodos convencionales tales como la centrifugación. Esta misma necesidad existe cuando dichas NPs se desean aplicar como materiales fluorescentes para la toma de imágenes biológicas donde para las NPs pequeñas el contraste de imagen puede ser insuficiente. El problema es que el excesivo crecimiento de las NPs magnéticas puede inducir la transición del estado superparamagnético a ferromagnético lo que limitaría su uso en el campo de la biomedicina ya que podrían formar agregados irreversibles. Sin embargo, la estructura CNC no solo retendrá el carácter superparamagnético de las NPs que lo forman sino que además podría inducir un incremento del valor de la imanación de saturación

Por tanto, el hecho de poder agregar las NPs de FePt de forma controlada nos ofrece la posibilidad de obtener coloides de mayor tamaño que no solo tienen las mismas propiedades que las partículas que lo forman sino que además pueden presentar otras nuevas fruto de sus interacciones.

En esta parte del trabajo se ha investigado la estabilidad de los CNCs de FePt tras ser transferidos a agua. La transferencia se realizó mediante el reemplazamiento de las moléculas de surfactante de la superficie de los CNCs por sales de amonio. Los CNCs resultaron ser coloidalmente estables a pH fisiológico lo que resulta crucial para su posterior uso en aplicaciones biomédicas.

5.5.1.1 Transferencia de los CNCs a medio acuoso estabilidad coloidal

Uno de los requisitos indispensables para que los CNCs puedan ser introducidos en el cuerpo humano es que deben ser estables en agua, al menos durante el tiempo que vayan a permanecer en el organismo. Además, dicha estabilidad debe mantenerse entorno a pH 7 o fisiológico. De no ser así, las CNCs podrían aglomerarse en el interior del torrente sanguíneo y en el mejor de los casos serían detectados por el sistema inmune y eliminados. De lo contrario, podrían obstruir el flujo de la sangre a través de los vasos sanguíneos dando lugar a la formación de trombos.

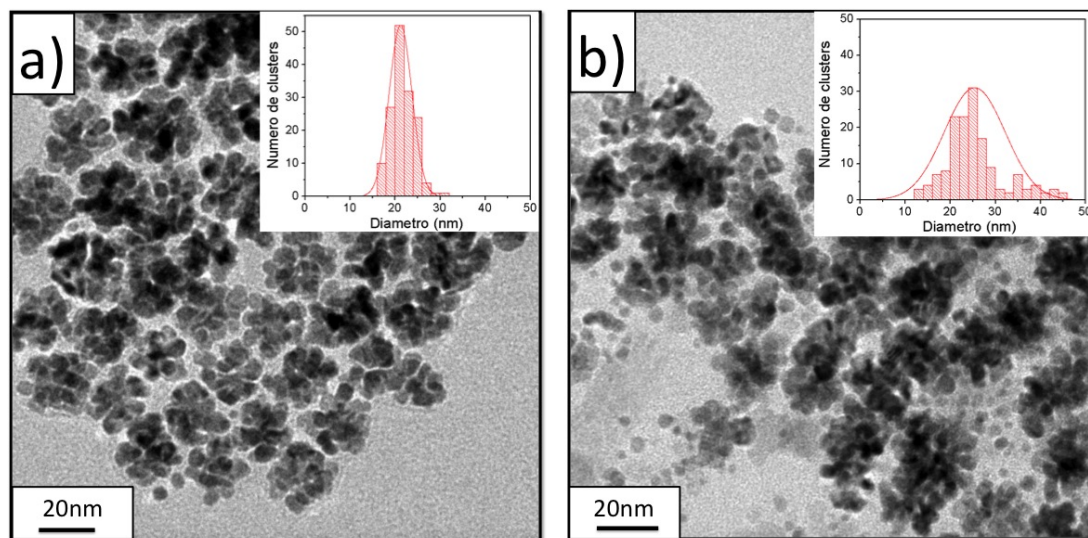


Figura 5.21: Imágenes TEM de los CNCs de FePt dispersos en (a) hexano y en (b) agua. En los insertados se muestra distribución de tamaños de los nanoclusters junto con un ajuste log-normal.

Para transferir los CNCs de FePt de medio orgánico a medio acuoso se ha empleado el método desarrollado por el grupo de Salgueiriño-Maceira para la transferencia NPs de FePt [203]. Brevemente, los CNCs dispersos en hexano son precipitados en etanol. El sobrenadante es descartado y estos son redispersados en una disolución formada por 1 mL de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y 50 mL de agua desionizada. Se homogeneiza la mezcla mediante sonicación y los CNCs vuelven a ser precipitados tras ser centrifugados a ultra altas revoluciones. El proceso se repite hasta que los CNCs se mantienen estables en agua. La transferencia se lleva a cabo mediante una reacción de intercambio de ligando donde los surfactantes OA/OY que se encuentran enlazados a la superficie de los CNCs son eliminados y reemplazados por el TMAOH. La estabilización en agua se consigue mediante la formación de una doble capa electrostática donde los iones de hidróxido (OH^-) del compuesto se enlazan a la superficie del CNCs y son rodeados por cationes de tetrametilamonio (CH_3) $_4\text{N}^+$ [204].

En la Figura 5.21 se muestran las imágenes de TEM de los CNCs de FePt dispersos en hexano y en agua. En la Figura 5.21a) podemos ver como los CNCs están uniformemente separados formando una red ordenada. Sin embargo, tras realizar la transferencia a medio acuoso, los CNCs se desordenan llegando en algunos casos a formar pequeños

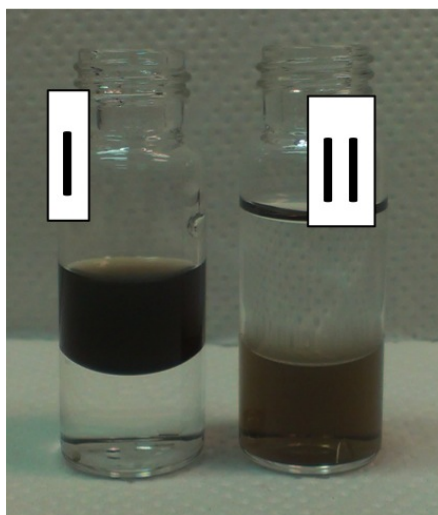


Figura 5.22: Fotografía de dos viales que contienen CNCs de FePt dispersos en hexano y en agua.

agregados 5.21b). Esto se debe a la pérdida de repulsión estérica tras la eliminación del recubrimiento orgánico de los CNCs. En la 5.21b) también puede verse como algunas NPs se han desprendido de los CNCs y han quedado embebidas en pequeñas masas poliméricas. Posiblemente esto se debe a que durante el proceso de intercambio de ligandos, algunas NPs que se encontraban en la superficie de los CNCs no estaban lo suficientemente coordinadas, dando lugar a una ruptura del enlace. Las distribuciones de tamaños de los CNCs dispersos en hexano y en agua se representan en los insertados de la Figura 5.21, siendo $D_{hex} = 21 \pm 3$ nm y $D_{agua} = 25 \pm 8$ nm respectivamente. Como se observa, el valor del tamaño medio del CNC apenas se ha visto alterado. Sin embargo, la reducción de tamaño de algunos CNCs debido a la liberación de partículas durante el intercambio de ligandos junto la formación de pequeños agregados se han traducido en un claro ensanchamiento de la función de distribución.

En la Figura 5.22 podemos ver una fotografía con 2 viales que contienen una mezcla de fases agua-hexano junto con los CNCs de FePt antes y después de realizar el intercambio de ligando. Las fotos fueron tomadas tras agitar los viales manualmente y dejarlos varios minutos en reposo. El vial de la izquierda (I) contiene en un tercio de su volumen los CNCs de FePt dispersos en hexano antes de intercambio de ligando y otro tercio con agua destilada. Como vemos, ambas fases son claramente distinguibles

debido a su carácter inmiscible. Además, se observa cómo el agua se deposita al fondo del vial debido a su mayor densidad. Se puede notar que los CNCs recubiertos de orgánico permanecen dispersos en hexano y no se mezclan con el agua debido a su carácter hidrófobo. Sin embargo, tras el intercambio de ligando, los CNCs son fácilmente dispersables en el agua (vial II) y en este caso el hexano presenta un tono incoloro. Esto indica que el surfactante que recubría los CNCs ha sido reemplazado por el TMAOH.

5.5.1.2 Estabilidad coloidal de los CNCs dispersos en agua

Para que los CNCs puedan ser utilizados en aplicaciones *in vivo* como agentes de contraste en IRM o en el reparto de fármacos, deben de tener un valor del tamaño hidrodinámico generalmente comprendido entre 10-100 nm. Entes con tamaños superiores a 100 nm son rápidamente detectados por las células del sistema inmune y expulsadas del cuerpo. Por ello, en la mayoría de los casos el tiempo que permanecen circulando en la sangre es insuficiente para transportar y posteriormente ser aplicadas en el órgano deseado como agentes de contraste. Lo mismo sucede para tamaños muy pequeños, donde en este caso son eliminados por el sistema excretor.

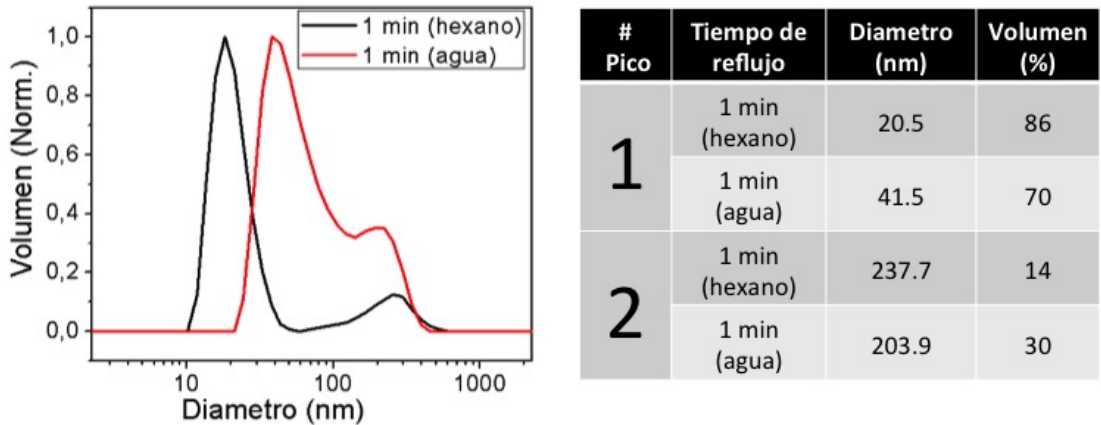


Figura 5.23: Función de distribución del tamaño hidrodinámico calculado en volumen de los CNCs de FePt y de su tamaño en disolución en medio orgánico.

Las medidas del tamaño hidrodinámico de los CNCs dispersos en agua fueron llevadas a cabo mediante DLS. En la Figura 5.23 se presenta la función de distribución del tamaño de los CNCs dispersos en hexano junto con su tamaño hidrodinámico tras el

intercambio de ligandos. Tras la síntesis, el 86 % de los CNCs presentaba un tamaño en disolución de 21 nm y solo el 14 % habían formado agregados exhibiendo tamaños de alrededor de 240 nm. Sin embargo, tras el intercambio de ligando se detectó un aumento considerable del tamaño hidrodinámico. El 70 % de los CNCs exhibía un tamaño medio de 42 nm mientras que el 30 % consistía en agregados de 200 nm de tamaño. Este resultado confirma que el intercambio de ligando mediante el empleo del TMAOH fue llevado a cabo con éxito donde aún el 70 % de los CNCs forman coloides estables. El incremento del tamaño medio que los CNCs experimentan tras el intercambio de ligandos puede provenir de la agregación de algunos clusters producto de la pérdida de repulsión estérica a causa de la eliminación de capa surfactante.

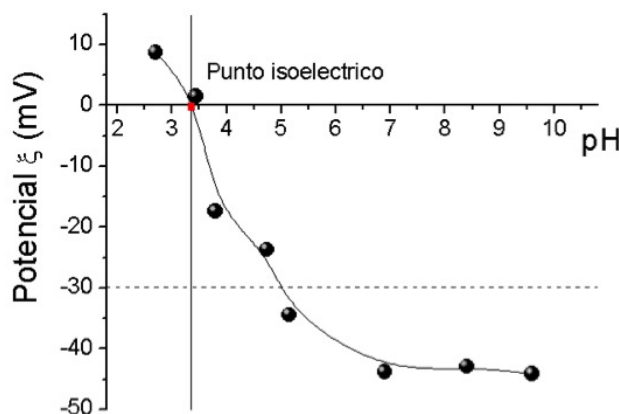


Figura 5.24: Evolución del potencial ζ con el pH de los NCs de FePt dispersos en agua

Debido al carácter básico del TMAOH, tras el intercambio de ligandos la disolución presentaba un pH superior a 11. Para que los CNCs puedan ser inyectados en el cuerpo humano y poder evaluar su aplicabilidad es estrictamente necesario que mantengan la estabilidad coloidal a pH neutro. Por tanto, se han llevado a cabo mediante DLS medidas del potencial ζ de los CNCs dispersos en agua para distintos valores de pH desde 11 hasta 2,7. Para modificar el pH de la disolución, los CNCs fueron dispersados en un buffer de KNO_3 para mantener la fuerza iónica del medio y se fue añadiendo HNO_3 hasta alcanzar el valor del pH deseado. En la Figura 5.24 se observa que el valor del potencial ζ se mantiene por debajo de -30 mV hasta valores próximos a pH 5 alcanzando el punto

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

isoeléctrico para un valor de pH 3,4. Por tanto, los CNCs permanecen coloidalmente estables a pH neutro exhibiendo un valor del potencial ζ de -44 mV.

5.5.1.3 Conclusiones

Los CNCs han demostrado ser coloidalmente estables tras el reemplazamiento de las moléculas de surfactante adsorbidas a la superficie de las NPs ubicadas en su parte exterior por medio de un doble capa electrostática a partir de iones del compuesto TMAOH. Las imágenes de TEM muestran un desordenamiento de la red de CNCs a causa de la pérdida de la repulsión estérica. No obstante, estos clusters aún presentaban un alto grado de dispersión donde se comprobó que la estabilidad coloidal se mantenía a partir de pH = 3,4 mostrando un valor de potencial de -44 mV a pH fisiológico. La transferencia a medio acuoso es el primer paso para su futura aplicación en biomedicina. No obstante, para evaluar si estos sistemas son aptos para ser empleados en aplicaciones biomédicas, es imprescindible realizar un estudio para evaluar su nivel de citotoxicidad y en caso de que fuera necesario, enlazarles la moléculas apropiadas para hacerlas biocompatibles.

5.5.2 Exchange-spring magnets

Los imanes permanentes son la base para el funcionamiento de muchos dispositivos eléctricos y electrónicos tales como generadores y motores eléctricos, discos duros, relojes, altavoces, microondas...etc. Una de las características que los hace mas atractivos desde el punto de vista tecnológico, es la cantidad de energía que pueden almacenar $((BH)_{max})$. En las décadas de los 70 y 80 se desarrollaron nuevos imanes basados en aleaciones de metales de transición y tierras raras ($SmCo_5$ $Nd_2Fe_{14}B$) que presentaban valores de $(BH)_{max}$ muy superiores a los que mostraban aleaciones de Alnico o ferritas que había por aquel entonces. El problema es que estos materiales, pese a exhibir valores muy elevados de H_c , estaban lejos de los valores de la M_s que presentaban los metales de transición que lo formaban. En 1991, se asentaron las bases teóricas para el desarrollo de nuevos imanes permanentes. Estos imanes son compuestos que presentan dos fases magnéticas acopladas por canje y se obtienen a partir un material magnéticamente blando caracterizado por una elevada M_s y un bajo H_c y por un material magnéticamente duro con bajo M_s pero elevado H_c . A estos se les conoce como *exchange-spring magnets* [205]. Esto fue observado por primera vez en un compuesto formado por $Nd_2Fe_{14}B$ y Fe_3B cuyo valor del $(BH)_{max}$ ascendía hasta 12 MGOe [206]. Desde entonces se han llevado a cabo muchos esfuerzos con el objetivo de aumentar el valor de $(BH)_{max}$ hasta el máximo valor permitido $(BH) \leq (2\pi M_s)^2$ [207]. Uno los principales retos es el de poder controlar la disposición de ambas fases a escala nanométrica. H. Zeng et al. [52] sintetizaron un compuesto de $FePt/Fe_3Pt$ a partir del tratamiento térmico controlado de una muestra formada por NPs de 4 nm de $FePt$ y de Fe_3O_4 . A elevadas temperaturas no solo inducían la transformación de fase de las $FePt$ a su estructura $L1_0$ magnéticamente dura sino que también promovían la difusión de átomos de Fe del Fe_3O_4 hacia las NPs de $FePt$ dando lugar a fases magnéticamente blandas de Fe_3Pt donde ambas quedan acopladas por canje. También se ha probado a encapsular NPs de $FePt$ en sílica para obtener una mezcla homogénea de compuestos a escala nanométrica [208].

Se ha comprobado que la estructura tipo CNC permite la agrupación de NPs con un tamaño y un estado de agregación controlados. En concreto, los CNCs formados por NPs de $FePt$ y recubiertos de FeO_x se presentan como nanoestructuras muy prometedoras para la formación de compuestos con distintas fases magnéticas acopladas por canje.

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

Su estructura, al ser muy porosa, facilita la difusión de los átomos de Fe desde las partículas de FeO_x hasta las de FePt permitiendo la formación de nanocristales de FePt con distintas fases. Además, el recubrimiento de la superficie de los CNCs por FeO_x contribuye a reducir el grado de sinterización producido durante los tratamientos térmicos requeridos para inducir la transformación de fase de su estructura químicamente desordenada A1 a sus estructuras ordenadas L1_0 o L1_2 [209].

Con el objetivo de investigar si es posible obtener un comportamiento magnético duro asociado a la presencia de fases ordenadas de las NPs que forman los CNCs de FePt, se han llevado a cabo tratamientos térmicos a 600 °C durante 2 horas de la muestra en forma de polvo en atmósfera inerte de argón.

5.5.2.1 Caracterización estructural

En la Figura 5.25 se muestran los patrones de difracción de los CNCs de FePt@FeO_x con estructura tipo flor donde la cantidad de surfactantes empleada era $\text{OY/OA} = 8/2$ antes y después del tratamiento térmico. Tras el recocido, el pico característico (200) de la fase FCC se desdobra en los picos (200) y (002) y lo mismo sucede con el pico (220) que lo hace en los picos (220) y (202). Además, aparecen nuevos picos tales como (110) y (201) propios de la estructura FCT químicamente ordenada. Los parámetros de red (a y c) de la fase FCT se han estimado mediante la ley de Bragg a partir de la posición de los picos (200) y (002) respectivamente. Los valores obtenidos $c = 3,723 \text{ \AA}$, $a = 3,855 \text{ \AA}$ y $c/a = 0,9657$ son consistentes con los valores $c = 3,713 \text{ \AA}$, $a = 3,852 \text{ \AA}$ de la fase L1_0 [210].

Por otra parte, se observa un desplazamiento del pico principal (111) desde la posición $2\theta = 40,08^\circ$ hasta $2\theta = 40,96^\circ$. Este pico se encuentra ligeramente corrido hacia ángulos menores con respecto al tabulado para aleaciones de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ en la fase FCT cuyo valor es de $2\theta = 41,1$. Esto puede indicar que la mayor parte de las NPs que ahora aparecen en la fase dura L1_0 , presenta una composición entorno a la equiatómica, ligeramente desplazada a concentraciones mayores de Pt (por ejemplo; $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$). También puede observarse que el tamaño del grano ha aumentado desde 5 nm hasta 18 nm lo que indica que algunas NPs que forman el CNCs han sinterizado.

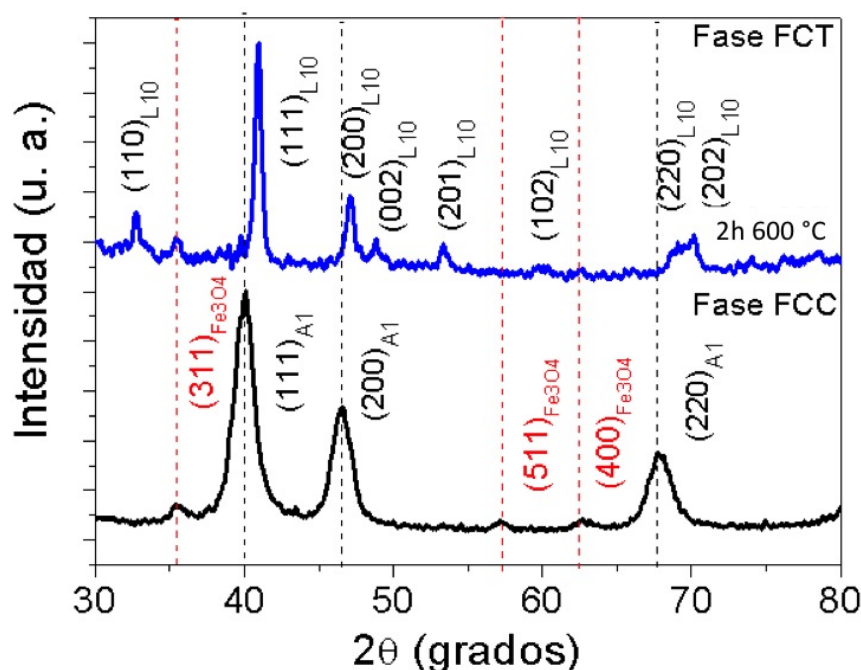


Figura 5.25: Difractograma de CNCs de FePt recubiertos de FeO_x para una concentración inicial de surfactantes OY/OA-8/2 antes y después de recocer 2h a 600 °C.

Por último, cabe destacar la presencia del pico (311) característico de Fe_3O_4 (o Fe_2O_3) indicando que aún quedan fases de óxido en la muestra después del tratamiento térmico.

En definitiva, pese a que las NPs que forman los CNCs presentaban una composición atómica previa al tratamiento de $\text{Fe}_{11}\text{Pt}_{89}$ (estimada por XRD a partir de los difractogramas de la Figura 5.13), la transformación de fase $\text{A1} \rightarrow \text{L1}_0$ se ha llevado a cabo con éxito. Esto sugiere que gran parte del Fe que se encontraba en la capa de FeO_x que recubría las NPs ha difundido hacia el interior de los CNCs incrementando la cantidad de Fe en las NPs de FePt hacia composiciones ligeramente inferiores a la equiatómica.

5.5.2.2 Caracterización magnética

En la Figura 5.26a) se muestran los ciclos de histéresis medidos a 300 K de los CNCs de FePt@FeO_x antes y después de someterlos a un tratamiento térmico de 600 °C

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

durante 2 horas. En primer lugar, se observa como el campo coercitivo ha aumentado significativamente desde $H_c = 800$ Oe hasta $H_c = 9$ kOe. Este valor tan elevado confirma la transformación de fases sufrida de NPs de FePt y que ya fue observada a partir del difractograma de la Figura 5.25. Puesto que el compuesto FePt_3 se caracteriza por mostrar un comportamiento magnéticamente blando, es indudable que para alcanzar el rango de composiciones adecuada para la transformación de fases $A1 \rightarrow L1_0$, los átomos de Fe procedentes de FeO_x han tenido que difundirse hacia el interior de las NPs de FePt que forman los CNCs (véase Figura FePt-phasediag).

Por otro lado, también se observa un aumento de la imanación de saturación desde $M_s = 13$ emu/g hasta $M_s = 44$ emu/g. Pese a que este valor prácticamente se ha triplicado, continua siendo razonablemente pequeño. Esto puede explicarse de la siguiente manera: Antes de realizar el tratamiento térmico, la muestra consistía en CNCs formados a partir de NPs de $\text{Fe}_{11}\text{Pt}_{89}$ recubiertos de una capa de FeO_x . Por EDX-TEM se dedujo que la contribución de átomos de Fe a la muestra era del 55 at. %. Esto significa que tras el tratamiento térmico, si el 100 % de los átomos de Fe difundiesen con éxito hacia el interior de los CNCs, podría dar lugar a NPs de FePt en la fase $L1_0$ con una concentración promedio de átomos de Fe presentes en la aleación del 55 %. Sin embargo, como se observa en el difractograma de la Figura 5.25, aun puede verse el pico a $2\theta = 35,6^\circ$ característico de la Fe_3O_4 . Esto significa que parte del Fe no ha difundido, lo que limita seriamente la formación de NPs de Fe_3Pt ($M_s = 100$ emu/g). Además, del valor tan elevado del H_c se deduce que gran parte del FePt se encuentra en la fase $L1_0$ ya que es la única fase que presenta un comportamiento magnéticamente duro. Por lo tanto, todo apunta a que el resto de la muestra esta formada en mayor medida por NPs de FePt_3 en su fase ordenada $L1_2$. De todo ello, se deduce que tras el tratamiento térmico, la muestra está principalmente formada por la fase $L1_0$ -FePt y en menor medida por las fases $L1_2$ - FePt_3 y $A1$ - FePt_3 (la fase químicamente ordenada es paramagnética mientras que en su fase desordenada presenta valores de M_s entorno a 45 emu/g) [210] El FePt en sus distintas fases junto con la contribución de la fase de óxido son los responsables de este valor de M_s .

En la Figura 5.26b) se representan las curvas de desimanación para tres muestras de CNCs de FePt sintetizadas a partir de distintas cantidades de surfactantes cuya relación es de: $\text{OY/OA} = 5/5, 8/2$ y $10/0$ mmoles. Como se vio en la Figura 5.12 para

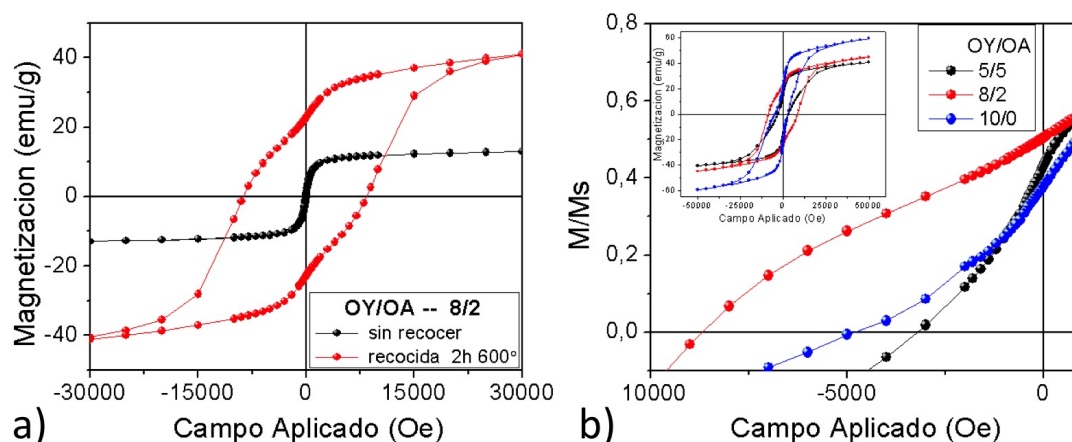


Figura 5.26: a) Ciclos de histéresis de CNCs de FePt recubiertos de FeOx para una concentración inicial de surfactantes OY/OA-8/2 y b) Curva de desimantación de CNCs de FePt para una concentración inicial de surfactantes OY/OA-5/5, 8/2 y 10/0 antes y después de mantenerlos a 600 °C durante 2 horas.

dichas cantidades de surfactantes se obtenían nanoestructuras diferentes tales como CNCs dispersos de NPs de FePt (curva negra), CNCs dispersos de NPs de FePt@FeO₂ (curva roja) y NPs bimetalicas FeO_x-FePt dispersas (curva azul). Tanto las partículas bimetalicas de FeO_x-FePt como los CNCs de composición Fe₁₈Pt₈₂ apenas experimentan un aumento de campo coercitivo, especialmente esta última ya que la baja concentración de Fe en la aleación limita la formación de la fase magnética dura. A diferencia de las otros dos sistemas, las partículas bimetalicas de FeO_x-FePt presentan un valor mas elevado de $M_s = 62$ emu/g. Este incremento puede provenir de la formación de la fase Fe₃Pt-L1₂ ya que en este caso, la concentración de átomos de Fe antes de realizar el recocido era del 66 % aumentando por tanto la probabilidad de aparición de fases ricas en Fe.

Sin embargo, el valor de la imanación con respecto a M_s tras desimantar las muestras cae notablemente hasta 0,52 (CNCs de FePt@FeO_x), 0,42 (CNCs de FePt) y 0,38 (NPs bimetalicas de FeO_x-FePt). Mientras que en primero de los casos este valor se encuentra por encima del mínimo necesario que indica que las fases magnéticas estén acopladas por canje ($M/M_s = 0,5$), las otras dos se encuentran considerablemente por debajo de este valor. Este desacoplamiento se ve claramente reflejado en los ciclos del insertado de la Figura 5.26b) donde se ven claramente dos hombros en la curva de desimantación.

5.5.2.3 Conclusiones

Mientras que el sistema formado por NPs bimetalicas de $\text{FeO}_x\text{-FePt}$ presenta valores de $H_c = 4.8$ kOe, los CNCs de FePt@FeO_x da lugar a $H_c = 9$ kOe. Además, dichos sistemas presentan cocientes de $M/M_s = 0,38$ y $M/M_s = 0,52$ respectivamente. Por lo tanto, se ha demostrado que la estructura CNC facilita la difusión del óxido de Fe dando lugar a la fase magnéticamente dura $L1_0$ y otras fases magnéticamente blandas propias de la fase $L1_2$ favoreciendo además su acoplamiento magnético a escala nanométrica. Si bien los resultados que se muestra en este trabajo son muy preliminares resultan ser enormemente prometedores. Para mejorar estos sistemas, es necesario aumentar la concentración de Fe en las NPs que forman los CNCs. Esto aseguraría la formación de la fase FePt-L1_0 y permitiría $L1_2\text{-Fe}_3\text{Pt}$ caracterizada por ser la de mayor valor de M_s . El acoplamiento magnético de ambas permitiría así obtener valores del producto de energía mucho mas elevados. Por último, la presencia de fases de óxido de Fe presentes en la muestras tras el tratamiento térmico sugiere que los futuros tratamientos sean llevados a cabo en atmósfera reductora. En concreto, la presencia de un fuerte reductor como hidrógeno permitiría minimizar la presencia de oxígeno procedente de las partículas de FeO_x . En cualquier caso, los resultados obtenidos abren una nueva vía para la obtención de imanes permanentes a escala nanométrica.

5.5.3 Agentes catalizadores

5.5.3.1 Introducción

Otra de las posibles aplicaciones de los CNCs sintetizados en este trabajo, es su uso como cátodo en una celda de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos capaces de transformar la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica [211, 212]. Esta transformación electroquímica (sin combustión) no está limitada por el rendimiento de Carnot, lo que permite conseguir rendimientos relativamente altos (en la práctica en el entorno del 40 o 50 %, aunque en teoría podrían ser bastante superiores). Otra de sus ventajas es que pueden operar por largos periodos de tiempo mientras el combustible sea alimentado, sin necesidad de una conversión intermedia de energía mecánica. Otra ventaja de estas celdas es que no se agotan ni están sometidas a procesos de carga/descarga, como es el caso de las baterías convencionales, las cuales se encuentran limitadas por la cantidad de reactivo dentro del sistema. Como se muestra en la Figura 5.27, la estructura básica de una celda de combustible consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito. El combustible se introduce en el ánodo, mientras que el oxidante entrará en el cátodo. En algunos tipos de celda se emplea una membrana de intercambio iónico, dividiendo los compartimentos anódico y catódico. Las especies iónicas y su dirección de transporte dependerán del tipo de combustible y oxidante que se empleen.

De manera general, las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito y combustible que se utiliza. Existen 6 tipos principales de celdas de combustible [213]:

- Celda de combustible Alcalina (AFC)
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)
- Celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC)
- Celda de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC)
- Celda de combustible directa de metanol (DMFC)

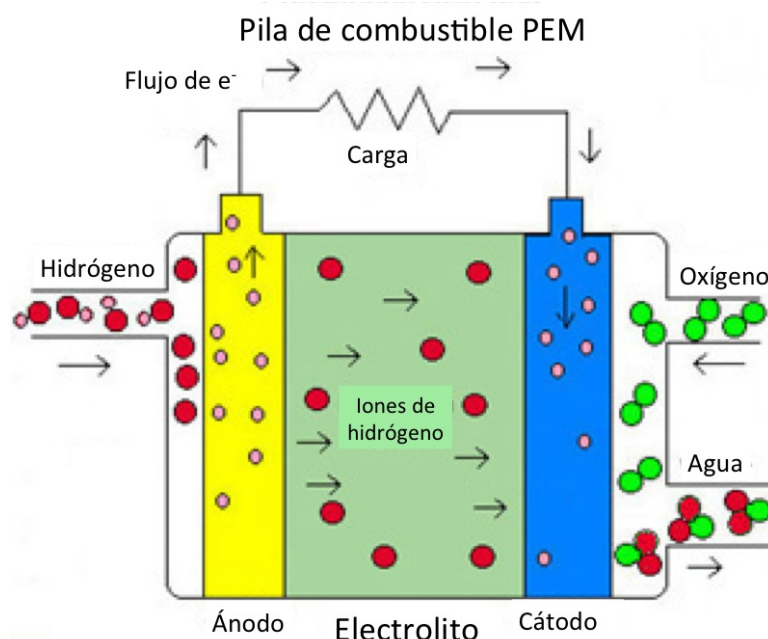


Figura 5.27: Esquema general de una celda de combustible con hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante (Figura extraída de [213]).

En las pilas de combustible de tipo PEM, actualmente una de las más estudiadas, el electrolito está constituido por una membrana cuyo material constituyente es un polímero. Este tipo de membrana es un buen conductor de protones bajo determinadas condiciones al mismo tiempo que es aislante de electrones. En una celda de combustible el hidrógeno fluye a través de los canales de alimentación del ánodo, se difunde a través de la capa de difusión del mismo y alcanza la capa catalizadora donde es oxidado liberando electrones y protones, según la reacción:



Los electrones liberados no pueden atravesar la membrana y son conducidos a través de la capa catalizadora del ánodo y llegan al cátodo vía el circuito externo, mientras que los protones son transportados a través de la membrana a la capa catalizadora del cátodo. Al mismo tiempo, oxígeno o aire es inyectado en los canales de alimentación del cátodo y se difunde a través de la capa de difusión del mismo hacia la capa catalizadora, donde reacciona con los protones y los electrones, generando agua según:



La reacción general que gobierna la celda de combustible alimentada con hidrógeno es:



Uno de los factores limitantes en una PEMFC es la formulación del catalizador catódico. Éstos están basados en NPs de Pt dispersas sobre un soporte tipo grafito. La cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) es seis órdenes de magnitud más lenta que la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno. Por este motivo, se necesitan elevadas cantidades de Pt en los cátodos de las pilas de combustible. Reducir la cantidad de Pt de los electrocatalizadores es un requerimiento clave para la implementación de las pilas tipo PEM. Para conseguir este objetivo tradicionalmente se han seguido diferentes estrategias: Una de ellas consiste en alea el Pt con diferentes elementos metálicos que provoquen un aumento de la actividad electrocatalítica de la ORR [214-216]. Otra estrategia consiste en la búsqueda de soportes que ayuden a maximizar el área superficial a la vez que disminuyen el contenido total de Pt empleado [217]. Por otro lado también es posible variar la estructura y morfología del material sintetizado para aumentar el área activa catalítica de los mismos [215, 218].

Recientemente se ha investigado que NPs de 3 nm de FePt, con concentraciones atómicas de Fe de hasta el 40 %, presentan una actividad catalítica para la ORR similar a la de NPs de Pt puro del mismo tamaño [216, 219]. Por otro lado, se han publicado recientemente estudios que sugieren que la estructura tipo CNC de Pt, Pd y aleaciones basadas en NPs de estos materiales poseen, debido a su gran porosidad, una elevada área superficial, baja densidad específica y buena conductividad másica y por ello se han convertido en uno de los materiales de estudio más frecuentes para su aplicación en catálisis de celdas de combustible, PEMFC [166, 220, 221]. Por todo ello, nanoentidades basadas en FePt con la estructura tipo CNCs se están consolidando como serios candidatos para la catálisis de ORR.

Es en este contexto donde se ha pretendido evaluar la aplicabilidad de los CNCs FePt obtenidos en este trabajo.

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

Estudio como electrocatalizadores para la reducción de oxígeno de NPs/CNCs de FePt

A continuación se indican en la Cuadro 5.1 las características principales de muestras utilizadas en la electrorreducción de oxígeno.

Muestra	$\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ partícula (nm)	$\langle D \rangle_{\text{cluster}}$ (nm)	Composición at. %
NPs-FePt_1	2.9	-	Fe ₂₀ Pt ₈₀
NPs-FePt_2	4.9	-	Fe ₂₇ Pt ₇₃
CNCs-FePt_1	4.6	21	Fe ₁₈ Pt ₈₂
CNCs-FePt_2	4	38	Fe ₁₅ Pt ₈₅
CNCs-Pt	6.5	36	Pt

Cuadro 5.1: Tamaño y composición de los sistemas de NPs/CNCs de FePt y Pt empleados en el estudio electrocatalítico.

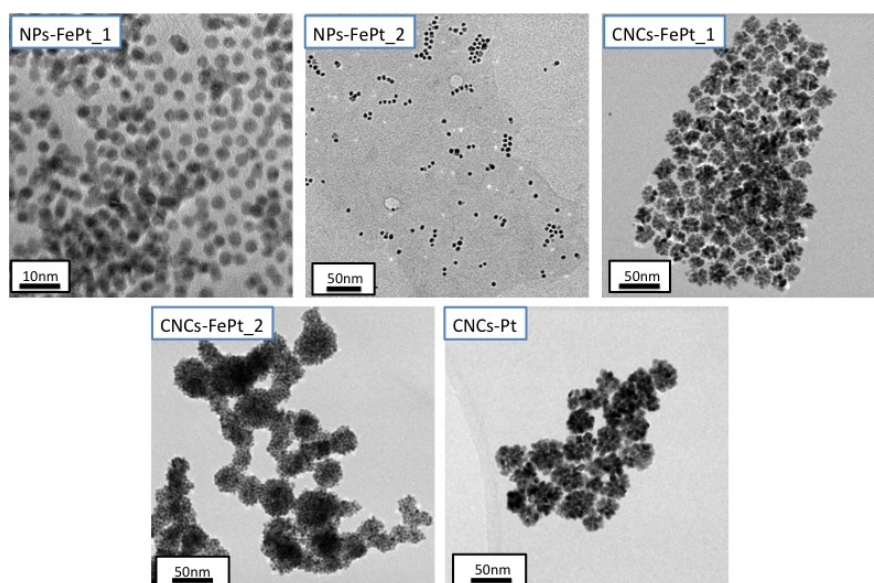


Figura 5.28: Imágenes de TEM de los sistemas de NPs/CNCs de FePt y Pt empleados en el estudio electrocatalítico.

Para este estudio se han elegido dos sistemas de CNCs de FePt con diferentes tamaños de clusters y se ha comparado con dos sistemas de NPs dispersas de FePt de distintas concentraciones y tamaños de partícula y donde a su vez se han comparado

con CNCs de Pt puro (este sistema fue preparado de forma similar al procedimiento descrito en la sección 5.2 para sintetizar los CNCs de FePt). Los sistemas empleados se muestran en las imágenes de TEM de la Figura 5.28.

5.5.3.2 Método y dispositivo experimental

Para los estudios electroquímicos se ha empleado un electrodo de disco rotatorio (EDR) como el de la Figura 5.29 junto con un rotor Pine para controlar la velocidad de rotación. El sistema se encuentra conectado a un Potenciostato AUTOLAB PG-STAT 302, de Ecochemie, cuya datos son recogidos y analizados mediante un software comercial.

El electrolito utilizado consiste en una disolución de 0,1 M de NaOH preparada con agua destilada. Dicho electrolito fue introducido en un matraz de 5 bocas y fue desoxigenado con gas N_2 para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente, y antes de estudiar cada muestra, saturado con oxígeno durante aproximadamente 20 minutos. De las 4 bocas restantes una fue sellada con un tapón y cinta de teflon mientras que por las otras son introducidos los diferentes electrodos: un contraelectrodo de grafito, el electrodo de referencia de Ag/AgCl (aunque todos los potenciales fueron reportados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH)) y por la boca central el electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo posee un terminal cilíndrico donde la base que se sumerge en el electrolito está hecha de carbón vítreo y posee un área geométrica efectiva de $0,0706 \text{ cm}^2$.

Los barridos fueron realizados a diferentes velocidades de rotación de entre 200-4000 rpm a una velocidad de barrido de 5 mV/s en condiciones de estado estacionario donde a partir de las cuales se extrajeron las curvas (I-V).

Preparación de las tintas catalizadoras

Para poder estudiar el efecto catalizador de las NPs/CNCs de FePt y Pt, fueron depositadas sobre la superficie de carbón vítreo. Para que puedan ser depositadas y fijadas correctamente, es necesario preparar una tinta catalítica.

La tinta catalítica se compone de un electrocatalizador (en este caso 1 mg de NPs/CNCs de FePt(o Pt)) soportado en 4 mg carbón Vulcan XC-72 en forma de polvo, 5 ml de solución 4:1 de agua y alcohol isopropílico como disolvente y una dilución de 20

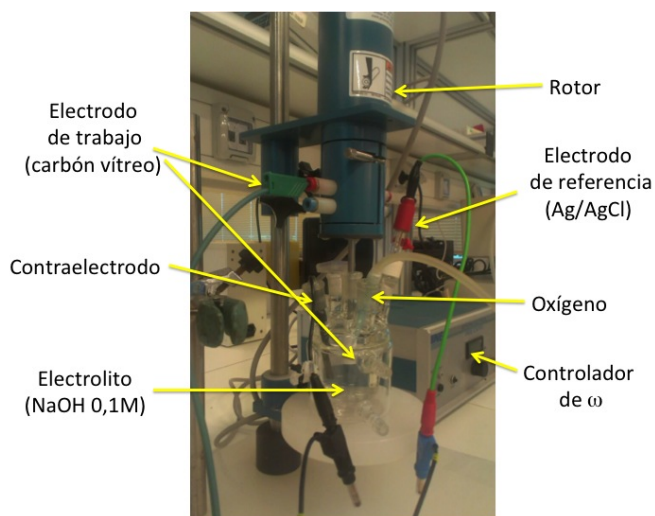


Figura 5.29: Fotografía del electrodo de disco rotatorio junto a la celda electrolítica empleados en este trabajo.

μl Nafion 117 al 5 % peso (Sigma-Aldrich). El carbón Vulcan es necesario para asegurar la conductividad electrónica dentro del electrodo, mientras que el polielectrolito asegura la conductividad protónica [222].

Para homogeneizar las tintas electrocatalíticas y facilitar el proceso de depósito sobre el electrodo de grafito, las tintas son agitadas mediante ultrasonidos entre 15-30 minutos. Una vez se consigue la mezcla homogénea, se depositan 20 μl de ésta sobre la superficie, previamente pulida con polvo de alúmina, de carbón vítreo y se deja secar. Cuando finalmente la gota está seca, la punta del contraelectrodo puede ser sumergida en el electrolito para proceder con el estudio de electrocatálisis.

5.5.3.3 Electrorreducción de oxígeno de NPs/CNCs de FePt

Para determinar el área activa de platino de cada una de las muestras se realizaron voltametrías cíclicas, variando el potencial entre 1,59 y 0,09 V con respecto del electrodo normal de hidrógeno. La Figura 5.30 muestra como ejemplo la curva voltamétrica obtenida para electrodos donde se utilizaron NPs/CNCs de FePt y CNCs de Pt.

En el barrido catódico, los H^+ son reducidos a H_2 que se adsorbe sobre la superficie del catalizador, el área bajo la curva (I-V) se conoce como la región de adsorción de hidrógeno. El H_2 adsorbido es oxidado en el barrido anódico dando lugar a H^+ , el

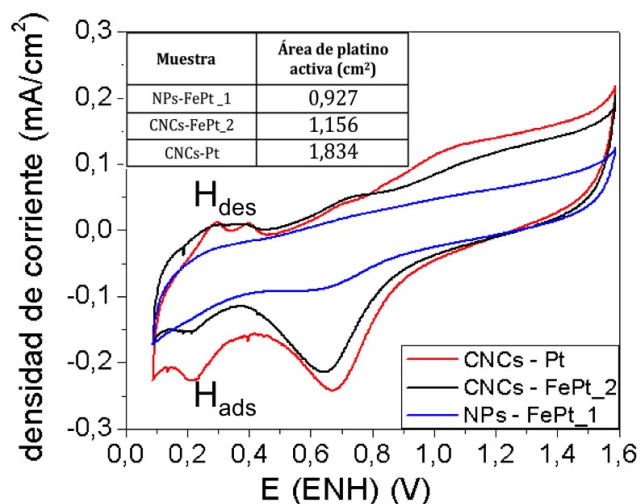


Figura 5.30: a) Voltametría cíclica de NPs/CNCs de FePt y Pt. La tabla insertada recoge los valores del área superficial activa del Pt calculados mediante integración de la corriente de desorción de hidrógeno.

área bajo la curva (I-V) se conoce como la región de desorción de hidrógeno. Para determinar el área activa de Pt, se calcula la carga por integración del área de desorción de hidrógeno. Con este valor y sabiendo que la carga asociada a la adsorción de una monocapa de H_2 es de $210 \mu C/cm^2$, se puede calcular el área superficial activa del Pt. Los valores obtenidos para los distintos materiales se indican la tabla insertada en la Figura 5.30.

Es importante mencionar que para calcular el área de forma adecuada fue necesario corregir la inclinación de los voltagramas mediante sustracción de la pendiente. La inclinación observada puede surgir de la dificultad de que presentan los sitios activos de Pt para adsorber las moléculas de hidrógeno a causa del surfactante enlazado en sus superficie.

Posteriormente se midió la respuesta electrocatalítica a la ORR, en una disolución de NaOH 0.1 M, saturada con O_2 . La Figura 5.31a), muestra las curvas obtenidas para distintas velocidades de rotación (500-1500 rpm) para la muestra CNCs-FePt-2.

En estas curvas se pueden observar tres zonas perfectamente diferenciadas: La zona 1, corresponde a la zona de control por transferencia de carga, la zona 2 corresponde al control mixto de transferencia de carga y difusión y por último la zona 3 es la zona de

Capítulo 5. Síntesis y Caracterización de nanoclusters de FePt

control por difusión.

En las curvas densidad de corriente-potencial se puede apreciar que el valor de la densidad corriente aumenta en la zona difusiva a medida que se incrementa la velocidad de rotación, esto quiere decir que cuanto mayor sea la velocidad de rotación mayor cantidad de oxígeno llega a la superficie del electrodo.

En la Figura 5.31b) se muestran los voltagramas de todas las muestras estudiadas en el sistema EDR bajo una velocidad de rotación de $\omega = 1500$ rpm. De los valores del onset de potencial y de las corrientes en la zona de difusión se deduce que el uso de nanoestructuras con base Pt favorece notablemente la reducción de oxígeno ya que en todos los casos el onset de potencial se ha desplazado con respecto al del electrodo de grafito puro hacia valores más positivos. Concretamente, el que experimenta un mayor desplazamiento es el sistema formado por CNCs de FePt de mayor tamaño (CNC-FePt-2) que a su vez presenta la corriente difusiva mas elevada. Sin embargo, el segundo sistema que experimenta un aumento mayor es aquel formado por CNCs de Pt puro. Otros autores han observado que NPs dispersas formadas por aleación de FePt ricas en Pt mejoran la capacidad catalítica de las NPs de Pt puro [216]. Sin embargo, esto no sucede con la mayoría de la muestras sintetizadas en este estudio (Figura 5.31c)). Esto es probablemente debido a que en este caso las NPs de Pt se encuentran formando CNCs lo que aumenta su área superficial y su rugosidad debido a su estructura porosa. Mediante este sistema se consigue concentrar una gran número de NPs por superficie manteniendo la accesibilidad a cada una de ellas mejorando el rendimiento del catalizador.

Por otra parte, las diferencias observadas en las curvas (I-V) de los dos sistemas de CNCs de FePt (CNC-FePt-1 y CNC-FePt-2), sugiere que no solo la estructura es la causante de una buena respuesta catalítica. Tras comparar ambas muestras vemos que al igual que la morfología, el tamaño de CNCs junto con el de las NPs lo forman resultan ser claves en la preparación de un buen catalizador. También se puede notar que los sistemas que están formados por NPs dispersas registran un menor corrimiento del onset de potencial que los sistemas de CNCs.

En lo que respecta a los valores de la corriente en la zona de difusión, estos no deben ser comparados de forma directa ya que están intrínsecamente relacionados con de la cantidad de Pt que se ha depositado sobre la superficie el electrodo de grafito. A pesar

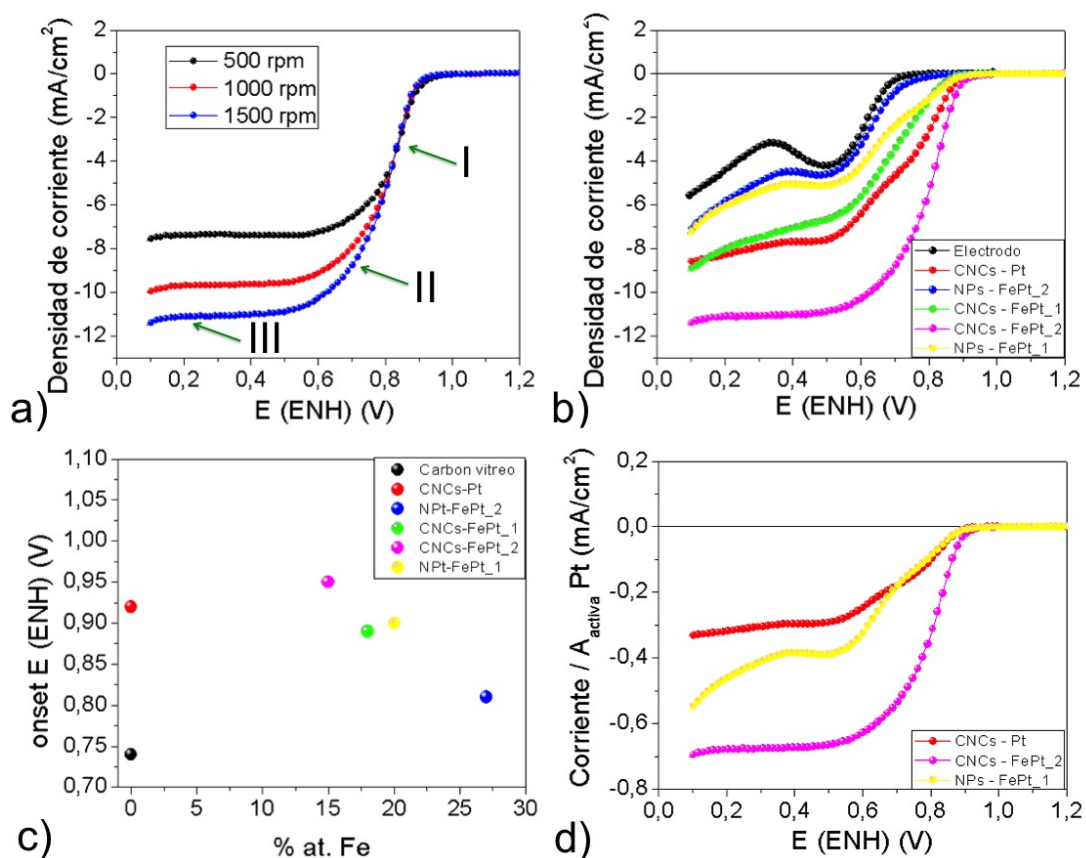


Figura 5.31: a) Curvas (I-V) para la ORR de la muestra CNCs-FePt-2 mediante un electrodo de disco rotatorio (EDR) para diferentes velocidades de rotación. b) Curvas (I-V) para la ORR de diferentes muestras medidas bajo una $\omega = 1500$ rpm. c) Dependencia del valor del onset de potencial frente a cantidad de Fe presente en las aleaciones de FePt. d) Curvas (I-V) para la ORR de CNCs/NPs e FePt y CNC-Pt corregidas en función de la superficie de Pt activa.

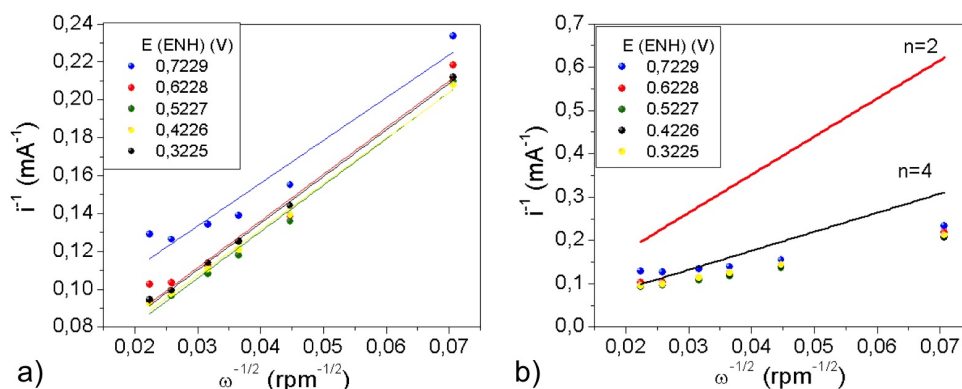


Figura 5.32: Gráficas de Koutecky-Levich para la reducción de oxígeno de la muestra CNCs-FePt-2. (a) Las líneas sólidas de color se corresponden con las pendientes de Koutecky-Levich. (b) Las líneas roja y negra sólidas representan el proceso de difusión controlado por 2 y 4 electrones.

de que todas las muestras fueron homogeneizadas y depositadas sobre el electrodo en concentraciones iguales, la cantidad de muestra que se ha adherido a la superficie puede diferir. Además, en este trabajo, se ha de tener en cuenta la cantidad de hierro presente en la aleación. Por ello, para que las corrientes difusionales puedan ser comparadas han de dividirse con respecto al área activa de platino. Tomando los valores extraídos de los voltogramas cíclicos de la Figura 5.30 se obtienen las curvas representadas en la Figura 5.31d). Como se puede apreciar, la corriente difusiva de los NPs/CNCs de FePt supera a la de los CNCs de Pt estudiados en este trabajo siendo particularmente mucho mayor en los CNCs de FePt (muestra CNC-FePt-2).

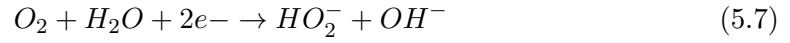
Por lo tanto, las (I-V) obtenidas sugieren que la combinación de los parámetros de morfología, composición y tamaño de las CNCs/NPs de FePt influyen de manera significativa en su respuesta como catalizador.

A partir de estas curvas y para cada uno de los electrodos estudiados, se obtuvieron las gráficas de Koutecky-Levich. En la Figura 5.32 como ejemplo, se muestran los resultados de esta representación para el electrodo de la muestra CNCs-FePt-2.

A partir de estas representaciones se calculan las pendientes denominadas de Koutecky-Levich ($1/B$), de cuyos valores se pueden obtener las corrientes difusionales o límites i_L a partir de la ecuación [223]:

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{B} \frac{1}{\omega^{1/2}}; \quad \text{donde } B = 0,62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}, \quad (5.6)$$

donde ω es la velocidad de rotación, n es el número de electrones transferidos por molécula de oxígeno, F es la constante de Faraday (96455 C/mol), v la viscosidad cinemática (0,01 cm²/s) y C_{O_2} y D_{O_2} la concentración (1,2 x 10⁻⁶ mol/cm³) y el coeficiente de difusión (1,9 x 10⁻⁵ cm²/s) de oxígeno en una solución de NaOH 0,1 M [224]. Por otra parte, los dos mecanismos posibles de la reducción de oxígeno son:



De las representaciones obtenidas y comparadas con la representación para la transferencia de 2 o 4 electrones para este proceso (Figura 5.32), podemos concluir que el mecanismo de reducción de O₂ sobre estos electrocatalizadores sigue una cinética con transferencia de 4 electrones.

Por tanto, se cumple una de las primeras premisas para el uso de un catalizador en una pila de tipo PEM donde la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo con una transferencia de 4 electrones. Esto indica que en el proceso catalítico no se obtienen especies intermedias como el agua oxigenada cuya formación disminuiría la eficiencia y procesabilidad de la pila de combustible.

A partir de los valores de la corriente límite o difusional se pueden calcular las corrientes cinéticas, i_k a partir de la ecuación:

$$i_k = \frac{i_L}{i_L - i}, \quad (5.9)$$

El cálculo de parámetros cinéticos tales como la densidad de intercambio en equilibrio o el coeficiente de transferencia se pueden deducir a partir de la ecuación de Butler-Volmer, también conocida como ecuación fundamental de la electródica:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\eta \frac{\alpha_a n F}{RT}\right] - \exp\left[-\eta \frac{\alpha_c n F}{RT}\right] \right\}; \quad \text{donde } \alpha_a + \alpha_c = 1 \quad (5.10)$$

siendo j la densidad de corriente electrónica, j_0 la densidad de corriente de intercambio, $\alpha_{a,c}$ los coeficientes carga anódico y catódico, $\eta = (E - E_{eq})$ el sobrepotencial de activación (siendo E y E_{eq} los potenciales del electrodo y de equilibrio), F la constante de Faraday, n el número de electrones involucrados en la reacción y RT la energía térmica.

Esta ecuación vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma. Es importante mencionar que la aplicación de esta ecuación a una determinada reacción electródica, solo es posible si la reacción es controlada por transferencia de carga, y que por lo tanto el sobrepotencial de la ecuación de Butler-Volmer y de toda derivación de esta es un sobrepotencial de transferencia de carga puro.

Cuando el sobrepotencial toma valores muy elevados, una de las dos exponenciales tiende a cero. En ese caso, la ecuación 5.10 quedaría como:

$$\pm j = j_0 \left\{ \exp\left[\pm \eta \frac{\alpha_{a,c} n F}{RT}\right] \right\} \quad (5.11)$$

donde también puede reexpresarse como:

$$\log(\pm j) = \log(j_0) \pm \eta \frac{\alpha_{a,c} n F}{2,3RT} \rightarrow \eta = a \pm b \log i \quad (5.12)$$

,obteniéndose por tanto una expresión del tipo Tafel donde el logaritmo de la corriente depende linealmente del sobrepotencial.

Teniendo en cuenta esto, se representan en escala logarítmica los valores de la corriente cinética obtenidos de la ecuación 5.9 frente al potencial aplicado, tomando solo la parte lineal que corresponde al proceso controlado únicamente por transferencia de carga (Figura 5.33). Los valores obtenidos para las pendientes de Tafel (b), junto con el coeficiente de transferencia (α) y densidad de corriente de intercambio en equilibrio

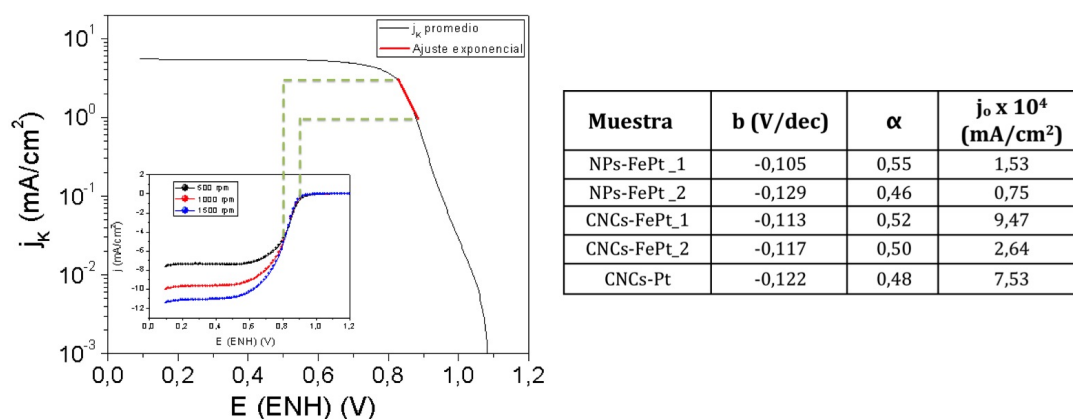


Figura 5.33: Gráfica de Tafel para la reducción de oxígeno de la muestra CNCs-FePt-2. La cuadro adjunto recoge los principales parámetros cinéticos para la reducción de oxígeno de las cinco muestras estudiadas.

(j_0), para los distintos catalizadores utilizados, se muestran en el cuadro adjunto a la Figura 5.33.

Como se puede observar, el sistema de CNCs-FePt-2 registra el valor más alto de densidad de corriente en equilibrio. Seguidamente se encuentra el otro sistema de CNCs de FePt junto con los CNCs de Pt, este último además presenta un valor superior al reportado en NPs dispersas 3 nm de 60 %Pt/C ($1,63 \times 10^{-4}$ mA/cm² [225]) y 20 %Pt/C ($2,25 \times 10^{-4}$ mA/cm² [226]).

De valores de la tabla también se puede deducir que el proceso de ORR ocurre de forma más lenta en los dos sistemas de NPs dispersas de FePt. Esto contrasta con lo observado por otros autores donde se ha sugerido que la presencia de Fe en compuestos binarios de Pt-Fe desplaza la formación de óxidos de Pt hacia potenciales mayores favoreciendo así la reacción de ORR [216, 225, 226]. Además, las NPs de Pt sintetizadas en este trabajo poseen un tamaño mayor que las NPs de FePt de las muestras en dispersión (véase Cuadro 5.1), condición desfavorable para el proceso de ORR ya que poseen una menor superficie activa. Pese a esto, el valor de j_0 es notablemente superior. Esta situación puede deberse a que en este caso, el las NPs de Pt se encuentran formando CNCs lo que parece potenciar su capacidad catalítica.

5.5.3.4 Conclusiones

A la vista de los resultados se puede concluir que los CNCs de 40 nm formado por NPs de 4 nm de $\text{Fe}_{15}\text{Pt}_{85}$ (CNCs-FePt-2) ofrecen la mejor respuesta catalítica.

El hecho de que dicha muestra presente valores superiores tanto de la corriente de difusión y de intercambio así como un mayor desplazamiento positivo del onset de potencial que las NPs dispersas de FePt, sugiere que la disposición de las NPs (estructura CNC) juegan un papel determinante en la optimización del proceso.

Por otra parte, que (CNCs-FePt-2) catalizen mejor que los CNCs de Pt puro indica que la inclusión de átomos de Fe también puede acelerar el proceso de ORR.

En definitiva, la formación de CNCs formados de NPs FePt de un elevado área superficial resulta ser un potencial candidato para la electrocatálisis de reducción de oxígeno ya que no solo reduce el coste del catalizador sino que además aumenta el superficie efectiva acelerando a su vez el proceso de reacción.

5.6 Conclusiones

En este capítulo se han preparado agregados formados por grupos de NPs de 4 nm de FePt ricas en platino. La variación de la temperatura de inyección de los precursores, de la temperatura de reflujo o de la cantidad de surfactante han permitido controlar el estado de agregación de las NPs dando lugar a clusters coloidalmente estables (CNCs) de entre 20 nm y 60 nm de diámetro. La variación de la proporción relativa entre los surfactantes empleados también ha permitido sintetizar distintas nanoestructuras tales como CNCs de FePt con diferentes tamaños y grado de dispersión, CNCs de FePt@FeO_x con estructura tipo núcleo-corteza y NPs bimetálicas de FePt-FeO_x.

A continuación se ha expuesto una teoría acerca del mecanismo de formación de los CNCs donde se propone a la ausencia parcial de recubrimiento de las NPs de FePt por los agentes surfactantes como principal causante de la agregación de NPs para la formación final de CNCs.

En la última parte del capítulo se ha demostrado la potenciabilidad de estos sistemas en sus diferentes estructuras para su aplicación en diferentes campos de interés como agentes biomédicos, catalizadores o base para la formación de imanes permanentes.

6

Conclusiones Generales

En el presente capítulo se recogen los resultados más significativos obtenidos a lo largo de esta tesis.

1. Se han sintetizado con éxito nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ por rutas químicas mediante descomposición térmica en medio orgánico de precursor Fe y reducción de sales de Au en presencia de agentes surfactantes. Por medio de la variación de parámetros como la temperatura de inyección, el tiempo de reacción o la cantidad de precursores empleados se han conseguido obtener diferentes nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ con distintas morfologías (mancuerna, flor, núcleo-corteza) y relaciones molares de Au:Fe y con una amplia gama de tamaños. Esto nos ha permitido estudiar y establecer una correlación entre la morfología de estas nanoestructuras y sus propiedades magneto-ópticas.

Se ha comprobado que la presencia del Fe_3O_4 en la nanoestructura modifica la función dieléctrica local del Au provocando un desplazamiento del pico de resonancia del plasmón superficial desde 525 nm (oro puro) hasta valores cercanos

Capítulo 6. Conclusiones Generales

a 600 nm, lo que es importante desde el punto de vista de aplicaciones como la hipertermia inducida por luz. Además, se ha investigado que el modo en que se distribuye el óxido de hierro en el sistema resulta determinante no solo en el desplazamiento sino también en la atenuación del pico de absorción óptica. Los espectros de absorción fueron modelados a partir de la teoría de Mie permitiendo establecer una correlación directa entre la superficie de interacción del Au y del Fe_3O_4 y el desplazamiento de la banda de absorción.

Las nanoestructuras de $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ presentan un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente con una temperatura de bloqueo comprendida entre 18-110 K. Dichas nanoestructuras presentan un comportamiento ferromagnético a 5 K con campos coercitivos comprendidos entre 150-500 Oe. Se ha detectado la presencia de una capa de espines desordenada en la intercara del $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ que presenta un comportamiento magnético tipo vidrio de espín y que es responsable de un aumento de la anisotropía magnética. Finalmente se ha descubierto que existen interacciones de carácter débil entre las nanopartículas que constituyen el sistema que también contribuyen a aumentar los valores de la temperatura de bloqueo y de la anisotropía magnética.

2. Mediante la técnica de condensación en gas inerte y con ayuda de un sistema de sputtering de magnetrón de corriente continua hemos sido capaces de fabricar nanopartículas aleadas de Au y Fe. La estructura así como la disposición atómica de los elementos Au y Fe dentro de las nanopartículas fueron investigados extensamente mediante diversas técnicas de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM-EDX, STEM-EDX, STEM-EELS) donde se demostró que el Fe y Au, pese a ser materiales inmiscibles, a escala nanométrica se encontraban homogéneamente distribuidos a lo largo de cada partícula con una composición atómica aproximada de $\text{Au}_{84}\text{Fe}_{16}$. Además, se comprobó que las nanopartículas, que poseían un tamaño de 11,2 nm, se encontraban rodeadas de una capa de óxido de hierro amorfo de aproximadamente 1 nm de espesor.

El núcleo de las nanopartículas de AuFe presentaban un comportamiento magnético tipo vidrio de espín con una temperatura de congelación de 35 K mientras que la corteza de FeO se comportaba como un sistema ferro-ferrimagnético.

El calentar las nanopartículas a temperaturas superiores a 300 °C, hizo posible obtener nanoestructuras de Au-Fe₃O₄ con estructura tipo mancuerna donde se pudo confirmar que los átomos de Au y Fe presentes en la aleación de AuFe segregaban en direcciones opuestas hacia la superficie dando lugar a nanoestructuras bimetalicas formadas por Au y Fe₃O₄ para finalmente separarse por completo dando validez al diagrama de fases de Au-Fe en masivo.

3. Por último, se han sintetizado clusters de nanopartículas coloidales formados por NPs de FePt a partir de la inyección en caliente de precursores organometálicos en presencia de los agentes surfactantes ácido oleico y oleilamina. Mediante las técnicas de HRTEM y XRD se ha comprobado que los clusters de nanopartículas coloidales consisten en agregados dispersos de unos 20 nm de nanopartículas de FePt de aproximadamente 4 nm de diámetro con una composición que oscila entorno a Fe₁₀Pt₉₀ y Fe₂₀Pt₈₀. Estas nanoestructuras mostraban un comportamiento superparamagnético con un valor de la temperatura de bloqueo alrededor de 18 K donde por debajo de la cual son ferromagnéticas con un campo coercitivo de entorno a 500-1000 Oe a 5 K.

Se ha observado que tanto el tamaño como la propia formación de la estructura tipo cluster se encuentran estrechamente vinculados a la temperatura de inyección del precursor de Fe donde para temperaturas muy por encima de su punto de ebullición da lugar a la formación de clusters de nanopartículas coloidales en lugar de nanopartículas dispersas de FePt. Se ha comprobado que para una temperatura de inyección de 250 °C, los surfactantes empleados son incapaces de recubrir por completo a tiempo las nanopartículas formadas durante el proceso siendo incapaces de evitar la aglomeración de nanopartículas. Cuando finalmente son completamente recubiertos, los agregados se mantienen estables dando lugar a la formación de clusters de nanopartículas coloidales. También se ha investigado la dependencia de la morfología de los clusters de nanopartículas coloidales con la cantidad de surfactantes empleados y se ha descubierto que mientras la ausencia de oleilamina disminuía el grado de dispersión de los clusters de nanopartículas coloidales, la de oleico no solo no evitaba su oxidación (dando lugar a estructuras tipo flor de FePt@FeO_x) sino que además su ausencia provocaba la formación

Capítulo 6. Conclusiones Generales

de nanoestructuras bimetalicas formadas por nanopartículas de FePt-FeO_x. Por último, se ha descubierto que la temperatura a la que se mantiene la reacción también juega un papel clave sobre la estabilidad de los clusters de nanopartículas coloidales donde a temperaturas entorno a 290 °C, se produce una degradación de la capa protectora provocando la agregación de los propios clusters de nanopartículas coloidales.

En la última parte de este trabajo se ha estudiado la viabilidad de los distintos sistemas de clusters de nanopartículas coloidales obtenidos para las siguientes aplicaciones:

- Aplicaciones biomédicas.- Mediante un proceso de transferencia de ligandos se ha demostrado que los clusters de nanopartículas coloidales de FePt son coloidalmente estables en medio acuoso para pH 7 cumpliendo el primer requisito para su posterior aplicación en biomedicina.
- Imanes permanentes.- Tras un tratamiento térmico apropiado, clusters de nanopartículas coloidales de FePt recubiertos de una capa de FeO_x sufren una transformación de fase química dando lugar un aumento del campo coercitivo de 800 Oe hasta 9000 Oe junto con un aumento del valor de la imanación de remanencia hasta 30 emu/g resultando ser un material prometedor en el campo de los imanes permanentes.
- Agentes catalizadores.- Se ha detectado que los clusters de nanopartículas coloidales de 40 nm formados por nanopartículas de 4 nm de Fe₁₅Pt₈₅ presentan valores elevados de la corriente de intercambio y de difusión así como un desplazamiento favorable del onset de potencial con respecto al registrado para las nanopartículas dispersas de FePt. Además, el aumento de la superficie efectiva registrado produce una mayor activación del proceso de reacción lo que se traduce en un mejora de la capacidad catalítica con respecto de los clusters de nanopartículas coloidales Pt puro para la reacción de reducción de oxígeno.

Futuros trabajos

- En este trabajo se ha estudiado que la presencia de Fe_3O_4 en el entorno de las nanopartículas de Au provoca un desplazamiento del pico de absorción óptica. Sin embargo, se ha descubierto que cuando el Fe_3O_4 recubre por completo el Au, el pico no se desplaza más allá de los 600 nm. Ahora bien, para que estos sistemas puedan ser utilizados en terapia fototérmica para el tratamiento selectivo de tumores, resulta conveniente desplazar el pico de absorción hasta longitudes de onda próximas a 800 nm ya que al disminuir la frecuencia, los tejidos presentan una ventana a la radiación del infrarrojo cercano. Por ello, en el Instituto de Magnetismo Aplicado se están diseñando actualmente sistemas magneto-plasmónicos basados en NPs de distintas ferritas conjugadas con nanotubos de oro. Recientemente, se han conseguido obtener nanotubos con una relación de aspecto entorno a 3,5 los cuales presentan un pico de resonancia del plasmón longitudinal en 810 nm.
- Una de las partes más delicadas de este trabajo fue el estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de AuFe aleadas preparadas mediante la técnica de condensación en gas inerte. La capa de óxido que se forma entorno a estas nanopartículas tras extraer la muestra de la cámara de deposición, dificulta en cierto modo la caracterización magnética del núcleo de AuFe. Para poder determinar con absoluta certeza el comportamiento magnético del núcleo de AuFe, sería conveniente eliminar esta capa. Para ello se propone que en sucesivos trabajos, una vez las nanopartículas de AuFe sean depositadas sobre el sustrato, sean recubiertas por una fina película de carbono amorfo lo que evitaría posterior oxidación del Fe. Además, como medida complementaria, resultaría interesante poder variar la concentración de Fe en la aleación lo que permitiría estudiar en mayor detalle el proceso de congelación de los momentos magnéticos característico del sistema tipo vidrio de espín.
- Una de las mayores limitaciones de los clusters de nanopartículas coloidales de FePt obtenidos en este trabajo reside en los bajos valores de la imanación obtenidos a campos elevados. Estos valores tan reducidos son consecuencia de la baja concentración en Fe que poseen las nanopartículas que lo constituyen. Para

Capítulo 6. Conclusiones Generales

mejorar dicha concentración se proponen buscar precursores metálicos alternativos a los empleados en este trabajo con velocidades de descomposición/reducción semejantes. De este modo, aumentaría el número de átomos de Fe que se integrarían a la red de Pt antes de que los núcleos de Pt fuesen lo suficientemente grandes para ser termodinámicamente estables. Alternativamente, con el fin de ejercer un mayor control sobre las etapas de formación y crecimiento de los núcleos de FePt y posteriormente de las clusters de nanopartículas coloidales de FePt, se propone inyectar ambos precursores a temperaturas inferiores a 250 °C (próximas a sus temperaturas descomposición/reducción) en presencia de surfactantes con una concentración mucho menor. De esta forma, la cantidad de surfactante se mostrara insuficiente para recubrir las partículas y a su vez se podrá mantener un mayor control sobre el proceso de reacción. En este caso se podrían añadir diferentes surfactantes que formaran complejos con el precursor de Pt disminuyendo su velocidad de reducción lo que permitiría al Fe difundirse hacia los núcleos con mayor facilidad aumentando así la concentración de Fe de las nanopartículas.



Síntesis química de NPs

Existen numerosas formas de sintetizar NPs por rutas químicas en fase líquida. Para obtener el producto final deseado, es sumamente importante entender como las NPs se forman dentro de una disolución. Un mayor conocimiento del mecanismo de reacción nos permitirá escoger los reagentes, parámetros y condiciones apropiadas para obtener NPs de una morfología y tamaño controlados.

Pese a que la síntesis química de NPs metálicas es uno de los métodos más empleados por su versatilidad y buena reproducibilidad, apenas se han realizado estudios en profundidad del mecanismo de formación. Desde 1950 y por casi 50 años, se ha adoptado la teoría formulada por LaMer y Dinegar que asienta sus bases en los procesos de nucleación y crecimiento [11]. Este mecanismo se han considerado como única teoría válida para la correcta descripción de la producción de coloides dispersos hasta que en 1997, Watzky y Finke presentaron una teoría complementaria del mecanismo de formación [227].

Como se ha mencionado, el mecanismo de formación de toda síntesis de NPs en disolución consta, al menos, de dos fases: Nucleación y crecimiento [228].

Teoría clásica de nucleación

La nucleación se define como un cambio de fase, donde se generan pequeñas superficies de una nueva fase distinta a la existente, llamadas núcleos. En lo que aquí concierne, podría redefinirse como la formación de semillas metálicas a partir de descomposición/reducción de las fases precursoras presentes en una disolución.

La nucleación puede ser de dos tipos: Homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea ocurre cuando los núcleos se forman de manera uniforme a partir de la fase inicial mientras que en la nucleación heterogénea la aparición de esta nueva fase se forma de la superficie de otro material a partir de inhomogeneidades estructurales como dislocaciones, impurezas o fronteras de grano.

Para la formación de NPs por nucleación homogénea la cantidad de especies precursoras, por encima de su temperatura de descomposición, debe alcanzar una grado de concentración crítica en disolución que se conoce como supersaturación. Desde el punto de visto termodinámico, la energía total de una partícula se define como la suma de las contribuciones de superficie y volumen. Por tanto, el cambio de energía libre asociado a la formación de una partícula esférica de radio r viene descrito por la siguiente expresión:

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (\text{A.1})$$

donde γ es la energía libre de superficie por unidad de área y ΔG_v la energía libre por unidad de volumen de la fase sólida, que a su vez se expresa como:

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln S}{v} \quad (\text{A.2})$$

siendo $k_B T$ la energía térmica, S el grado de sobresaturación del sistema y v el volumen molar del precursor. Se puede notar que este término es negativo ya que el crecimiento de la fase sólida genera una disminución de la concentración de soluto que permanece en supersaturación contribuyendo a disminuir la energía total del sistema. Por contra, la energía superficial introduce energía al sistema por la que se opone a la creación de nuevos núcleos.

En la Figura A.1 se puede ver como ambas contribuciones compiten. Por consiguiente, existe un valor máximo de energía libre para la cual el núcleo posee un tamaño crítico

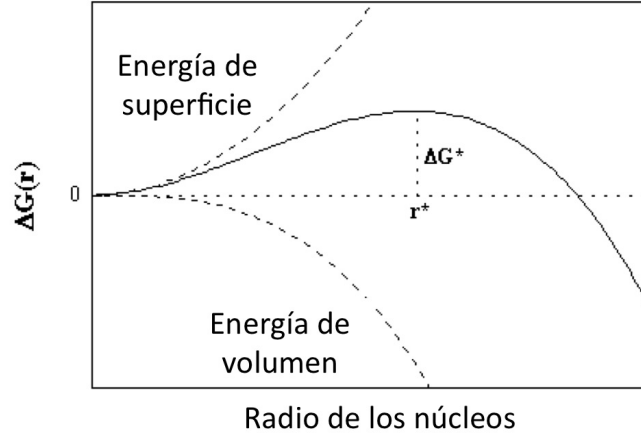


Figura A.1: Energía libre de nucleación, ΔG como función de radio r de un núcleo predicho por la teoría clásica de nucleación. ΔG es la suma de las contribuciones de energía superficial y de volumen del sistema.

r^* a partir del cual pasará a formar un ente estable y no se redisolverá. De igualar a cero la derivada de la expresión A.1 respecto del radio, se obtiene que el radio mínimo para la formación de un núcleo estable es:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S}, \quad (\text{A.3})$$

de aquí también se obtiene la energía libre crítica, energía necesaria para obtener partículas estables durante el proceso de nucleación:

$$\Delta G^*(r) = \frac{4}{3}\pi r^{*2}\gamma \quad (\text{A.4})$$

Se puede notar como ambos parámetros dependen inversamente tanto de la temperatura como del grado de supersaturación. Esto quiere decir que cuanto mayor sea la temperatura a la que se produce la nucleación, el tamaño crítico necesario para la formación de un núcleo estable disminuye. Lo mismo sucede exactamente cuanto mayor es la concentración de especies precursoras en sobresaturación.

Al estudio de la variación de la energía libre con la formación de núcleos se le conoce como teoría clásica de nucleación [229].

Teoría clásica de crecimiento

Una vez los núcleos se forman estos comienzan a crecer. La etapa de crecimiento puede dividirse en dos etapas: Difusión y crecimiento físico. La primera de ellas comprende desde la generación de especies de crecimiento hasta su difusión desde el medio en que se encuentran hasta la superficie de los núcleos donde son adsorbidos. La incorporación de dichas especies a los núcleos da paso a la segunda etapa donde se ocasiona el crecimiento real de las partículas.

Si el fenómeno de difusión de especies precursoras es el mecanismo dominante de crecimiento, se favorece la formación de NPs con una estrecha distribución de tamaños ya que cuanto mayor es el tamaño de los núcleos mas pequeña se vuelve la diferencia entre estos. Por tanto, tiempos de reacción prolongados son deseables ya que cuando mayor es el proceso de difusión de especies precursoras hacia los núcleos, mayor es el tamaño de núcleos y por tanto mas estrecha la distribución [230]. Sin embargo, cuando el mecanismo dominante es el crecimiento físico, la distribución de tamaños crece al aumentar el tamaño de los núcleos. El crecimiento puede ser mononuclear donde el crecimiento se da capa a capa o polinuclear donde debido a la elevada concentración superficial de especies precursoras, unas capas se superponen a otras antes de que puedan ser completadas. Estos tres mecanismos siempre están presentes durante la etapa de crecimiento donde la concentración de especies precursoras, la viscosidad de la disolución y el tamaño de los núcleos presentes determinan cual de ellos es el dominante [231].

Mecanismo de LaMer y Dinegar

Apoyándose en la teoría clásica de nucleación, LaMer y Dinegar desarrollaron una nueva teoría que explicaba el mecanismo de formación de coloides de sulfuro monodispersos en solución líquida y que posteriormente ha servido para estudiar y comprender la formación de un gran número de suspensiones de nanopartículas. El mecanismo de formación de coloides, fundamentado en los procesos de nucleación y crecimiento, se esquematiza en la Figura A.2 y puede subdividirse en tres etapas:

En la primera etapa (I) se produce un incremento en la concentración de monómeros libres en disolución. La nucleación toma lugar cuando la cantidad de especies precursoras,

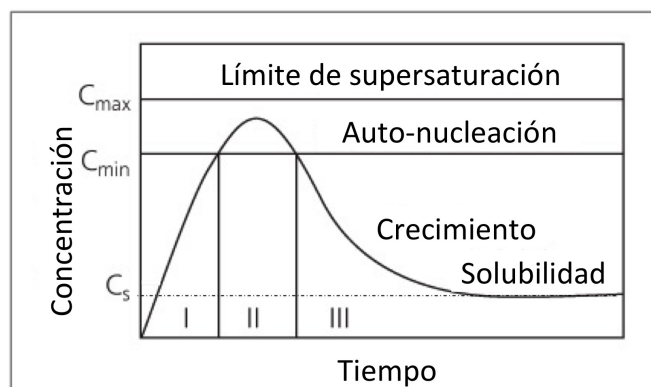


Figura A.2: Representación del modelo LaMer and Dinegar para la generación de átomos, nucleación y posterior crecimiento de coloides dispersos [11].

por encima de su temperatura de descomposición, alcanza una grado de concentración crítica en disolución que se conoce como supersaturación (II). Una vez se han formado los núcleos comienza la etapa de crecimiento. Este proceso ocurre cuando las especies precursoras se descomponen y en vez de formar nuevos núcleos dan lugar al crecimiento de los presentes (III). Éstas difunden a través del medio y son adsorbidos en la superficie de los núcleos. Sin embargo, durante el tiempo en que la concentración de especies precursoras se encuentra supersaturada, los procesos de nucleación y crecimiento estarán ocurriendo de forma simultánea lo que puede dar lugar a una amplia distribución final de tamaños. Para evitar que esto suceda la nucleación debe producirse de forma instantánea y manteniendo el control la concentración de especies precursoras presentes en la disolución de tal forma que la etapa de nucleación sea lo mas breve posible para así aislarla de la subsecuente etapa de crecimiento. Para ello, también existe la posibilidad de introducir núcleos a la disolución por debajo del límite de supersaturación de tal forma que la etapa de nucleación no tomará lugar y las especies precursoras presentes en la disolución solo tomarán parte de la etapa de crecimiento.

Uno de los factores más determinantes dentro la etapa de crecimiento es el tiempo de reacción. Dicho tiempo permite controlar tanto el tamaño como la forma final de las partículas. Es posible que debido a la alta solubilidad y a la elevada energía superficial que poseen los núcleos mas pequeños, estos se redisuelvan para ser depositadas sobre los mas grandes (energéticamente mas estables). De este modo, la concentración de

Apéndice A. Síntesis química de NPs

especies precursoras es baja y por tanto no se forman más núcleos produciéndose la homogenización de la distribución de tamaños. A este fenómeno, donde el mecanismo dominante de crecimiento es la difusión de especies precursoras, se le conoce como maduración de Ostwald [232].

Otra forma de obtener nanopartículas monodispersas es la de obtener agregados de núcleos mucho mas pequeños que aquellos que se obtienen mediante el crecimiento por difusión. En determinadas ocasiones los núcleos aglomerados presentan la peculiaridad de que tienden a orientar sus planos bajo la misma dirección cristalográfica. A este fenómeno se le conoce con el nombre de '*oriented attachment*' [194, 233].

A pesar de que el mecanismo propuesto por LaMer y Dinegar describe correctamente la formación de suspensiones colodiales, carece de un modelo matemático que explique los fenómenos observados de nucleación y crecimiento. Por ello, en 1997 Finke y Watzky realizaron un estudio cinético y mecanístico de los procesos de nucleación y crecimiento. Ellos proponen que ambos procesos ocurren de forma simultánea. El primero consiste en una nucleación continua lenta ($A \rightarrow B$) y el segundo en un proceso autocatalítico donde el crecimiento no viene gobernado por el mecanismo de difusión ($A + B \rightarrow 2B$) [227, 234].

Aunque este método difiere del de la teoría de nucleación clásica, el proceso de nucleación asienta sus bases en el concepto de tamaño crítico descrito por dicha teoría.

Summary

The synthesis of multifunctional magnetic nanostructures with a well-controlled degree of dispersion are being widely investigated due to their high potential applications in several fields such as magnetic recording media, catalysis and biomedicine.

The present work has been focused on the study of Fe-based nanostructures system alloyed and/or connected with two noble metals, Au and Pt. The combination of two or more metals/oxides in a single entity exhibit novel and/or enhanced optical, catalytic and magnetic properties compared with those formed by one sole element. In this sense, materials based on the Fe/FeO_x - Au/Pt elements are expected to be ideal candidates due to their excellent magnetic properties, such as high magnetocrystalline anisotropy and high saturation magnetization, their high biocompatibility and long chemical stability and their capability to absorb/emit radiation over a wide range of wavelengths in the visible-infrared spectrum region.

In the present work, Au-Fe₃O₄, FePt and FeO_x-Pt nanostructures have been synthesized by chemical routes by means of the reduction of gold/platinum salts and thermal decomposition of iron pentacarbonyl. The reactions were carried out in organic solvent media in presence of surfactant agents. On the

other hand, AuFe alloy nanoparticles were synthesized by an inert gas condensation technique based on a direct current magnetron sputtering process from a AuFe mixed target under an argon pressure of 1,5 mbar.

Au-Fe₃O₄ dumbbell-like, flower-like and core-shell nanostructures with different sizes ranging between 4-15 nm have been synthesized from the variation of different parameters involved in the reaction such as the precursors molar ratio, the injection temperature or the reaction time. Ultraviolet-visible spectroscopy measurements show that the way which the iron oxide is located into the system causes a shift of the Au plasmon peak toward longer wavelengths (from 525 nm to almost 600 nm) as well as a diminution of its intensity, especially when the Au particle is completely surrounded by the iron oxide. Additionally, it has been detected that the interaction between the Au and Fe₃O₄ NPs leads the formation of a disordered interface spin structure in the Au/Fe₃O₄ interface that magnetically behaves as a spin-glass, which is the responsible of a enhancement of the coercive field and a a larger magnetic anisotropy than the observed the pure Fe₃O₄ nanoparticles.

Furthermore, AuFe nanoparticles have been prepared by inert gas condensation method. It has been detected, by means of several transmission electron microscopy techniques (HRTEM-EDX, STEM-EDX and STEM-EELS), that the particles are mostly icosahedra with mean diameters of $d_p = 11,2$ nm and that they are surrounded by an amorphous 1 nm-FeO shell. Although Fe and Au are immiscible in the bulk, the particle cores are found to be homogeneously mixed at the atomic level with a local composition of around Au₈₄Fe₁₆ (at.%). AuFe nanoparticles exhibit a complex magnetic structure, where the core behaves as a spin-glass with a freezing temperature of 35 K, whereas the amorphous FeO shell behaves as a ferro-ferrimagnetic system.

Upon annealing above 300 °C, the AuFe icosahedra phase separate into their elemental constituents. Hence, the as-grown AuFe icosahedra are metastable thereby implying that the bulk phase diagram also applies for nanoscopic materials.

On the other hand, the hot injection of organometallic precursors has allowed to synthesize aggregates of FePt nanoparticles with a well-controlled degree of dispersion. By controlling the injection temperature of the iron precursor, the heating rate after the injection and the refluxing time, we have been able to obtain homogeneous spherical clusters with average sizes ranged between 20-60 nm, which mostly consist in 4nm-FePt nanoparticles. These clusters are found to be superparamagnetic above the blocking temperature of 5-18 K whereas at 5 K exhibit a coercive field ranged between 500-1000 Oe and magnetization saturation around of 10 emu/g. However, at room temperature the magnetization was below 2 emu/g. The size of the nanoparticles, which compose the clusters, can be tailored by controlling the precursor molar ratio whereas the formation of the colloidal cluster structure strongly depends of parameters such as the refluxing and the injection temperature of the precursors. However, it has been checked that the amounts of surfactants added to the reactions play a key role in the final form of these nanostructures. The variation of surfactants molar ratio lead the formation of clusters with different sizes, morphologies and degrees of dispersion as well as different structures such as flower-like FePt@Fe₃O₄ clusters or monodispersed FePt-FeO_x bimetallic nanoparticles.

Finally, the applicability of the FePt clusters has been tested. In first place, these NPs seem to be highly stables in water after replacing the surfactants by 5 % wt tetramethylammonium hydroxide diluted in aqueous solution.

Summary

Measurement of zeta potential show that the particles keep stable at pH ranged from 5 to above 10. Therefore, these clusters appear to be good candidates for magnetic resonance imaging and hyperthermia applications. Additionally, after annealing the flower-like FePt@Fe₃O₄ clusters at 620 °C for 2 hours, a chemical phase transformation is induced from the disordered face-centered cubic phase to the ordered face-centered tetragonal phase. This new phase exhibits an increase of the magnetization saturation and a larger coercive field reaching values closed to 9000 Oe. These promising results open a window in the searching for new ways to the obtention of permanent magnets at nanometric scale. Lastly, clusters with 40 nm average size of 4nm-Fe₁₅Pt₈₅ nanoparticles not only improves the catalytic activity for the oxygen reduction reaction of the pure Pt but also reduces the cost of the catalyzer.

Bibliografía

- [1] D. Bhattacharyya, S. Singh, N. Satnalika, A. Khandelwa, y S.-H. Jeon “[Nano-technology, Big things from a Tiny World: a Review](#)”, *International Journal of u- and e- Service, Science and Technology* **2**, 29 (2009).
- [2] P. Gupta y R. S. Mnnit. “New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems”. En: ed. por M. J. Er. 1-15. InTech, 2010. Cap. Overview of Multi Functional Materials, 15.
- [3] R. P. Feynman “[There is plenty of room at the bottom, an invitation to enter a new field of physics](#)”, *Engineering Science Magazine* **23**, 143 (1960).
- [4] N. Taniguchi. “On the basic concept of nano-technology”. En: *Proceedings of the International Conference of Production Engineering (Tokyo) Japanese Society of Precision Engineering Part II*. Vol. 245. 1974.
- [5] K. E. Drexler *[Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology](#)*. Doubleday (1986).
- [6] D. Patnaik y K. Raxit “[An Economics of Nano Technology: The Relative Importance of Governmental Funding and Filing of Patent Applications](#)”, *Int. J. Eng. Res. Appl.* **4**, 22 (2014).
- [7] G. Binnig y H. Rohrer. *[Scanning tunneling microscope](#)*. US Patent 4,343,993. 1982.
- [8] G. Binnig, C. F. Quate y C. Gerber “[Atomic Force Microscope](#)”, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [9] Y. Martin y H. K. Wickramasinghe “[Magnetic imaging by force microscopy with 1000 Å resolution](#)”, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1455 (1987).
- [10] I. R. Peterson “[Langmuir-Blodgett films](#)”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, 379 (1990).

Bibliografia

- [11] V. K. LaMer y R. H. Dinegar “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).
- [12] P. Moriarty “Nanostructured materials”, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [13] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim y H. Yan “One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications”, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).
- [14] A. Z. Serge Luryi Jimmy Xu *Future Trends in Microelectronics: Frontiers and Innovations*. Wiley-IEEE Press (2013).
- [15] C. M. Copley, J. Chen, E. C. Cho, L. V. Wang e Y. Xia “Gold nanostructures: a class of multifunctional materials for biomedical applications”, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 44 (2011).
- [16] Z. Ren, Y. Guo, C.-H. Liu y P.-X. Gao “Hierarchically Nanostructured Materials for Sustainable Environmental Applications”, *Frontiers in Chemistry* **1** (, 2013).
- [17] S. Logothetidis *Nanostructured Materials and Their Applications*. Springer (2011).
- [18] S. Nemat-Nasser, S. Nemat-Nasser, T. Plaisted, A. Starr, y A. V. Amirkhizi. “BIOMIMETICS: Biologically Inspired Technologies”. En: ed. por Y. Bar-Cohen. CRC Press, 2005. Cap. Multifunctional Materials.
- [19] M. B. Cortie y A. M. McDonagh “Synthesis and Optical Properties of Hybrid and Alloy Plasmonic Nanoparticles”, *Chem. Rev.* **111**, 3713 (2011).
- [20] Y. Deng, Y. Cai, Z. Sun, J. Liu, C. Liu, J. Wei, W. Li, C. Liu, Y. Wang y D. Zhao “Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System”, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8466 (2010).
- [21] J. Kim, Y. Piao y T. Hyeon “Multifunctional nanostructured materials for multimodal imaging and simultaneous imaging and therapy”, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 372 (2009).
- [22] K. C.-F. Leung, S. Xuan, X. Zhu, D. Wang, C.-P. Chak, S.-F. Lee, W. K.-W. Ho y B. C.-T. Chung “Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials”, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1911 (2012).
- [23] N. C. Bigall, W. J. Parak y D. Dorfs “Fluorescent, magnetic and plasmonic, Hybrid multifunctional colloidal nano objects”, *Nano Today* **7**, 282 (2012).

-
- [24] H. Fan, Y. Lu, G. Ramanath y J. A. Pomposo “Emerging Multifunctional Nanostructures”, *J. Nanomater.* **2009**, 1 (2009).
- [25] L. Reimer y H. Kohl *Transmission electron microscopy: physics of image formation*. Springer (2008).
- [26] G. Iriarte. “Using Transmission Electron Microscopy (TEM) for Chemical Analysis of Semiconductors”. En: ed. por A. Mendez-Vilas y J. D. Alvarez. Formatex Research Center, 2010. Cap. Microscopy: Science, Technology, Applications and Education, 1888.
- [27] C. J. Hetherington, L.-Y. S. Chang, S. Haigh, P. D. Nellist, L. C. Gontard, R. E. Dunin-Borkowski y A. I. Kirkland “[High-Resolution TEM and the Application of Direct and Indirect Aberration Correction](#)”, *Microsc. Microanal.* **14**, 60 (2008).
- [28] O. Scherzer “Sphärische und chromatische Korrektur von Elektronen-Linsen”, *Optik* **2**, 114 (1947).
- [29] R. Meyer, A. Kirkland y W. Saxton “[A new method for the determination of the wave aberration function for high-resolution TEM](#)”, *Ultramicroscopy* **99**, 115 (2004).
- [30] R. F. Egerton “[Electron energy-loss spectroscopy in the TEM](#)”, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 016502 (2009).
- [31] S. J. Pennycook y L. A. Boatner “[Chemically sensitive structure-imaging with a scanning transmission electron microscope](#)”, *Nature* **336**, 565 (1988).
- [32] N. Browning, J. Buban, M. Chi, B. Gipson, M. Herrera, D. Masiel, S. Mehraeen, D. Morgan, N. Okamoto, Q. Ramasse, B. Reed y H. Stahlberg. “[The Application of Scanning Transmission Electron Microscopy \(STEM\) to the Study of Nanoscale Systems](#)”. English. En: *Modeling Nanoscale Imaging in Electron Microscopy*. Ed. por T. Vogt, W. Dahmen y P. Binev. Nanostructure Science and Technology. Springer US, 2012, 11-40.
- [33] B. D. Cullity y S. R. Stock *Elements of X-Ray diffraction*. Prentice Hall (2001).
- [34] P. Gabbott *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Wiley-Blackwell (2007).
- [35] H. Forster. “[UV/VIS Spectroscopy](#)”. English. En: *Characterization I*. Ed. por H. Karge y J. Weitkamp. Vol. 4. Molecular Sieves, Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg, 2004, 337-426.

Bibliografía

- [36] R. Schasfoort y A. Tudos *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. Royal Society of Chemistry (2008).
- [37] *Ultraviolet/Visible spectroscopy*. The Royal Society of Chemistry. (Modern Chemical Techniques).
- [38] B. Stuart *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley (2004).
- [39] X. Hou y B. T. Jones *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000).
- [40] S. S. F. M. I. Litter M . A. Armienta *Metodologias analiticas para la determinacion y especificacion de arsenico en aguas y suelos*. CYTED (2009).
- [41] *Zetasizer Nano User Manual. Malvern Instruments Ltd.: Worcestershire, United Kingdom., 2007*.
- [42] B. Derjaguin y L. Landau “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes”, *Acta Physico Chemica URSS* **14**, 633 (1941).
- [43] A. Alario y J. L. Vicent *Superconductividad*,. Eudema Universidad (1991).
- [44] M. Tinkham *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill (1996).
- [45] J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer “*Microscopic Theory of Superconductivity*”, *Phys. Rev.* **106**, 162-164 (1957).
- [46] B. Josephson “*Possible new effects in superconductive tunnelling*”, *Phy. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [47] F. RP, L. RB y S. M *Lectures on Physics*. Addison-Wesley Publishing Company (1966).
- [48] www.qdusa.com (*Introduction to AC susceptibility*).
- [49] P. Crespo. “Propiedades magneticas de aleaciones nanocristalinas de Fe-Cu”. Tesis doct. Universidad Complutense de Madrid, 1993.
- [50] M. Multigner. “Diseño, Obtencion y caracterizacion de nuevos materiales magneticos: sistema FeCuZr: Una aplicación en biomedicina”. Tesis doct. Universidad Complutense Madrid, 2003.
- [51] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord y J. Nogues “*Beating the superparamagnetic limit with exchange bias*”, *Nature* **423**, 850 (2003).

-
- [52] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang y S. Sun “Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly”, *Nature* **420**, 395 (2002).
- [53] R. Ghosh Chaudhuri y S. Paria “Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications”, *Chem. Rev.* **112**, 2373 (2012).
- [54] Y. Li, Q. Zhang, A. V. Nurmikko y S. Sun “Enhanced Magneto-optical Response in Dumbbell-like Ag-CoFe₂O₄ Nanoparticle Pairs”, *Nano Lett.* **5**, 1689 (2005).
- [55] F. Moolekamp y K. Stokes “Magneto-optical Response of Gold-Magnetite Nanocomposite Films”, *IEEE Magn. Trans.* **45**, 4888 (2009).
- [56] C. Sun, J. S. Lee y M. Zhang “Magnetic nanoparticles in MRI imaging and drug delivery”, *Advanced Drug Delivery Reviews* **60**, 1252 (2008).
- [57] L. Lartigue, C. Innocenti, T. Kalaivani, A. Awwad, M. d. M. Sanchez Duque, Y. Guari, J. Larionova, C. Guo Zorin, J.-L. G. Montero, V. Barragan-Montero, P. Arosio, A. Lascialfari, D. Gatteschi y C. Sangregorio “Water-Dispersible Sugar-Coated Iron Oxide Nanoparticles. An Evaluation of their Relaxometric and Magnetic Hyperthermia Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10459-10472 (2011).
- [58] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst y R. N. Muller “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications”, *Chem. Rev.* **108**, 2064 (2008).
- [59] L. M. Maestro, P. Haro-Gonzalez, A. Saita Sanchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzan, J. Garcia Sole y D. Jaque “Quantum Dot Thermometry Evaluation of Geometry Dependent Heating Efficiency in Gold Nanoparticles”, *Langmuir* **30**, 1650 (2014).
- [60] A. Moores y F. Goettmann “The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications”, *New J. Chem.* **30**, 1121 (2006).
- [61] Z. Xu, Y. Hou y S. Sun “Magnetic Core/Shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8698 (2007).
- [62] X. Huang y M. A. El-Sayed “Plasmonic photo-thermal therapy (PPTT)”, *Alexandria Journal of Medicine* **47**, 1 (2011).

Bibliografía

- [63] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed y M. A. El-Sayed “Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine”, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1578 (2008).
- [64] G. Lopes, J. M. Vargas, S. K. Sharma, F. Beron, K. R. Pirota, M. Knobel, C. Rettori y R. D. Zysler “Ag-Fe₃O₄ Dimer Colloidal Nanoparticles: Synthesis and Enhancement of Magnetic Properties”, *J. Phys. Chem. C* **114**, 10148 (2010).
- [65] S. Chandra, N. A. F. Huls, M. H. Phan, S. Srinath, M. A. Garcia, Y. Lee, C. Wang, S. Sun, O. Iglesias y H. Srikanth “Exchange bias effect in Au-Fe₃O₄ nanocomposites”, *Nanotechnology* **25**, 055702 (2014).
- [66] N. A. Frey, M. H. Phan, H. Srikanth, S. Srinath, C. Wang y S. Sun “Interparticle interactions in coupled Au-Fe₃O₄ nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B502 (2009).
- [67] N. A. Frey, S. Srinath, H. Srikanth, C. Wang y S. Sun “Static and Dynamic Magnetic Properties of Composite Au-Fe₃O₄ Nanoparticles”, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 3094 (2007).
- [68] F. Pineider, C. de Julian Fernandez, V. Videtta, E. Carlino, A. al Hourani, F. Wilhelm, A. Rogalev, P. D. Cozzoli, P. Ghigna y C. Sangregorio “Spin-Polarization Transfer in Colloidal Magnetic-Plasmonic Au/Iron Oxide Hetero-nanocrystals”, *ACS Nano* **7**, 857 (2013).
- [69] A. Mezni, I. Balti, A. Mlayah, N. Jouini y L. S. Smiri “Hybrid Au-Fe₃O₄ Nanoparticles: Plasmonic, Surface Enhanced Raman Scattering, and Phase Transition Properties”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 16166 (2013).
- [70] Y. Wei, R. Klajn, A. O. Pinchuk y B. A. Grzybowski “Synthesis, Shape Control, and Optical Properties of Hybrid Au/Fe₃O₄ Nanoflowers”, *Small* **4**, 1635 (2008).
- [71] C. S. Levin, C. Hofmann, T. A. Ali, A. T. Kelly, E. Morosan, P. Nordlander, K. H. Whitmire y N. J. Halas “Magnetic-Plasmonic Core-Shell Nanoparticles”, *ACS Nano* **3**, 1379 (2009).
- [72] A. Comin, K. Korobchevskaya, C. George, A. Diaspro y L. Manna “Plasmon Bleaching Dynamics in Colloidal Gold-Iron Oxide Nanocrystal Heterodimers”, *Nano Lett.* **12**, 921 (2012).
- [73] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks y A. Moser “Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices”, *Science* **287**, 1989 (2000).

- [74] I.-C. Chiang y D.-H. Chen “Synthesis of Monodisperse FeAu Nanoparticles with Tunable Magnetic and Optical Properties”, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1311 (2007).
- [75] W. C. Hinds *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley-Interscience (1982).
- [76] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White y S. Sun “Dumbbell-like Bifunctional Au-Fe₃O₄ Nanoparticles”, *Nano Lett.* **5**, 379 (2005).
- [77] N. G. Bastus, J. Comenge y V. Puentes “Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening”, *Langmuir* **27**, 11098 (2011).
- [78] P. V. L. Ratke *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing*. Springer (2002).
- [79] K. Korobchevskaya, C. George, A. Diaspro, L. Manna, R. Cingolani y A. Comin “Ultrafast carrier dynamics in gold/iron-oxide nanocrystal heterodimers”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 011907 (2011).
- [80] T. D. Sherman D. M.; Waite “Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV”, *Am. Mineral.* **70**, 1262 (1985).
- [81] M. A. Garcia “Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011).
- [82] D. R. H. Craig F. Bohren *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley (1998).
- [83] U. Kreibig y L. Genzel “Optical absorption of small metallic particles”, *Surface Science* **156**, 678 (1985).
- [84] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig y M. Vollmer “Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping”, *Phys. Rev. B* **48**, 18178-18188 (1993).
- [85] L. B. Scaffardi y J. O. Tocho “Size dependence of refractive index of gold nanoparticles”, *Nanotechnology* **17**, 1309 (2006).
- [86] W. F. J. Fontijn, P. J. van der Zaag, M. A. C. Devillers, V. A. M. Brabers y R. Metselaar “Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe₃O₄ and Mg²⁺ - or Al³⁺ -substituted Fe₃O₄”, *Phys. Rev. B* **56**, 5432 (1997).

Bibliografía

- [87] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray y P. Mulvaney “Solvent Refractive Index and Core Charge Influences on the Surface Plasmon Absorbance of Alkanethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters”, *J. Phys. Chem. B* **104**, 564 (2000).
- [88] M. Al-Kuhaili, M. Saleem y S. Durrani “Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron”, *J. Alloys Compd.* **521**, 178 (2012).
- [89] G. C. Cullity BD *Introduction to magnetic materials*. (second ed. Willey) (2009).
- [90] X. Batlle y A. Labarta “Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002).
- [91] F. Bodker, S. Morup y S. Linderorth “Surface effects in metallic iron nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).
- [92] D. Fiorani *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*. Nanostructure Science y Technology (2006).
- [93] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas y J. C. Denardin. *Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems*. 2008-06-01T00:00:00.
- [94] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, M. Angelakeris, N. Pazos-Perez, M. Giersig, A. Delimitis, L. Nalbandian, V. Alexandrakis y D. Niarchos “Critical radius for exchange bias in naturally oxidized Fe nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **74**, 054430 (2006).
- [95] M. Willard, L. Kurihara, E. Carpenter, S. Calvin y V. Harris “Chemically prepared magnetic nanoparticles”, *Int. Mater. Rev.* **49**, 125 (2004).
- [96] H. Khurshid, W. Li, M.-H. Phan, P. Mukherjee, G. C. Hadjipanayis y H. Srikanth “Surface spin disorder and exchange-bias in hollow maghemite nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 022403 (2012).
- [97] P. Poddar, M. B. Morales, N. A. Frey, S. A. Morrison, E. E. Carpenter y H. Srikanth “Transverse susceptibility study of the effect of varying dipolar interactions on anisotropy peaks in a three-dimensional assembly of soft ferrite nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **104**, 063901 (2008).

-
- [98] S. Pal, S. Chandra, M.-H. Phan, P. Mukherjee y H. Srikanth “Carbon nanostraws: nanotubes filled with superparamagnetic nanoparticles”, *Nanotechnology* **20**, 485604 (2009).
- [99] R. Chantrell y E. Wohlfarth “Dynamic and static properties of interacting fine ferromagnetic particles”, *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 1 (1983).
- [100] R. Chantrell y K. O’Grady. “Remanence Curves of Fine Particle Systems II: Theoretical Studies of Interactions”. En: *Magnetic Properties of Fine Particles*. Ed. por J. D. Fiorani. North-Holland Delta Series. Amsterdam: Elsevier, 1992, 103 -113.
- [101] J. Dormann, D. Fiorani y E. Tronc “Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems”, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (2007).
- [102] B. Aslibeiki, P. Kameli, I. Manouchehri y H. Salamati “Strongly interacting superspins in Fe₃O₄ nanoparticles”, *Curr. Appl. Phys.* **12**, 812 (2012).
- [103] S. Shtrikman y E. Wohlfarth “The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses”, *Phys. Lett. A* **85**, 467 (1981).
- [104] J. L. Dormann, D. Fiorani y E. Tronc “On the models for interparticle interactions in nanoparticle assemblies: comparison with experimental results”, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 251 (1999).
- [105] N. Dahal, V. Chikan, J. Jasinski y V. J. Leppert “Synthesis of Water-Soluble Iron-Gold Alloy Nanoparticles”, *Chem. Mater.* **20**, 6389 (2008).
- [106] E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, R. K. Smith, S. Aloni, W. Heiss y A. P. Alivisatos “Gold/Iron Oxide Core/Hollow-Shell Nanoparticles”, *Adv. Mater.* **20**, 4323 (2008).
- [107] V. Velasco, L. Munoz, E. Mazario, N. Menendez, P. Herrasti, A. Hernando y P. Crespo “Chemically synthesized Au-Fe₃O₄ nanostructures with controlled optical and magnetic properties”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 035502 (2015).
- [108] Y. Sheng y J. Xue “Synthesis and properties of Au-Fe₃O₄ heterostructured nanoparticles”, *J. Colloid Interface Sci.* **374**, 96 (2012).
- [109] T. L. Kline, Y.-H. Xu, Y. Jing y J.-P. Wang “Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization”, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1525 (2009).

Bibliografía

- [110] U. Tamer, Y. Gundogdu, I. H. Boyaci y K. Pekmez “Synthesis of magnetic core-shell Fe_3O_4 -Au nanoparticle for biomolecule immobilization and detection”, *J. Nanopart. Res.* **12**, 1187 (2010).
- [111] S. Kayal y R. V. Ramanujan “Anti-Cancer Drug Loaded Iron-Gold Core-Shell Nanoparticles (Fe@Au) for Magnetic Drug Targeting”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 5527 (2010).
- [112] J. Zhu, Y. Lu, Y. Li, J. Jiang, L. Cheng, Z. Liu, L. Guo, Y. Pan y H. Gu “Synthesis of Au- Fe_3O_4 heterostructured nanoparticles for in vivo computed tomography and magnetic resonance dual model imaging”, *Nanoscale* **6**, 199 (2014).
- [113] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. Carpenter y C. O’Connor “Gold-Coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Field-Induced Self-Assembly”, *J. Solid State Chem.* **159**, 26 (2001).
- [114] H. L. Liu, J. H. Wu, J. H. Min e Y. K. Kim “Synthesis of monosized magnetic-optical AuFe alloy nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D529 (2008).
- [115] H. Okamoto, T. Massalski, L. Swartzendruber y P. Beck “The Au-Fe (Gold-Iron) system”, *Bull. APD* **5**, 592 (1984).
- [116] A. P. Murani “Magnetic Properties of AuFe alloys below the percolation limit”, *J. Phys. Colloques* **35**, 181 (1974).
- [117] J.-Q. Wang, P. Xiong y G. Xiao “Investigation of giant magnetoresistance in magnetic, concentrated, nanostructured alloys”, *Phys. Rev. B* **47**, 8341 (1993).
- [118] V Velasco, D Pohl, A Surrey, A Bonatto-Minella, A Hernando, P Crespo y B Rellinghaus “On the stability of AuFe alloy nanoparticles”, *Nanotechnology* **25**, 215703 (2014).
- [119] Y.-H. Xu y J.-P. Wang “Direct Gas-Phase Synthesis of Heterostructured Nanoparticles through Phase Separation and Surface Segregation”, *Adv. Mater.* **20**, 994 (2008).
- [120] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet y E. F. Wassermann “Gas-phase preparation of L_{10} ordered FePt nanoparticles”, *J. Cryst. Growth* **252**, 440 (2003).
- [121] B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet y E. F. Wassermann “Self-Assembled Structures of Gas-Phase Prepared FePt Nanoparticles”, *MRS Proceedings* **707**, Y9.5.1. (2001).

-
- [122] A. Surrey, D. Pohl, L. Schultz y B. Rellinghaus “Quantitative Measurement of the Surface Self-Diffusion on Au Nanoparticles by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy”, *Nano Lett.* **12**, 6071 (2012).
- [123] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall e Y. Thurner “Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3266 (1992).
- [124] www.oaresearch.co.uk.
- [125] C. G. Granqvist y R. A. Buhrman “Ultrafine metal particles”, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- [126] www.microbiologybook.org.
- [127] D. Saha, K. Koga y H. Takeo “Stable icosahedral nanoparticles in an as-grown Au-Fe alloy”, *Eur. Phys. J. D* **9**, 539 (1999).
- [128] D.-l. Lu, K. Domen y K.-i. Tanaka “Electrodeposited Au-Fe, Au-Ni, and Au-Co Alloy Nanoparticles from Aqueous Electrolytes”, *Langmuir* **18**, 3226 (2002).
- [129] P. Nellist y S. Pennycook “Incoherent imaging using dynamically scattered coherent electrons”, *Ultramicroscopy* **78**, 111 (1999).
- [130] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov y G. V. Tendeloo “Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS”, *Ultramicroscopy* **116**, 24 (2012).
- [131] E. RF. *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*. (third ed. Springer) (2011).
- [132] F. Wang, M. Malac y R. F. Egerton “Energy-loss near-edge fine structures of iron nanoparticles”, *Micron* **37**, 316 (2006).
- [133] T. I. Morrison, M. B. Brodsky, N. J. Zaluzec y L. R. Sill “Iron d-band occupancy in amorphous $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$ ”, *Phys. Rev. B* **32**, 3107 (1985).
- [134] R. D. Leapman, L. A. Grunes y P. L. Fejes “Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory”, *Phys. Rev. B* **26**, 614 (1982).
- [135] S.-J. Cho, J.-C. Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning y S. M. Kauzlarich “Growth Mechanisms and Oxidation Resistance of Gold-Coated Iron Nanoparticles”, *Chem. Mater.* **17**, 3181 (2005).
- [136] C. Colliex, T. Manoubi y C. Ortiz “Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system”, *Phys. Rev. B* **44**, 11402 (1991).

Bibliografía

- [137] J. Crangle y W. R. Scott “Magnetic Ordering in Dilute Gold-Iron Alloys”, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 126 (1964).
- [138] H. A. y C. I.A. “The spin glass to ferromagnetic order transition in AuFe alloys”, *J. Physique Lett.* **42**, 309 (1981).
- [139] L. Del Bianco, A. Hernando, M. Multigner, C. Prados, J. Sanchez-Lopez, A. Fernandez, C. Conde y A. Conde “Evidence of spin disorder at the surface-core interface of oxygen passivated Fe nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **84**, 2189 (1998).
- [140] S. Sun “Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles”, *Adv. Mater.* **18**, 393 (2006).
- [141] O. A. Ivanov, L. Solina, V. Demshina y L. Magat “Determination of anisotropy constant and saturation magnetization, and magnetic properties of powders of iron-platinum alloy.”, *Phys. Met. Metall.* **35**, 81 (1973).
- [142] C. Creemers y P. Deurinck “Platinum Segregation to the (111) Surface of Ordered Pt₈₀Fe₂₀: LEIS Results and Model Simulations”, *Surf. Interface Anal.* **25**, 177 (1997).
- [143] P. Beccat, Y. Gauthier, R. Baudoin-Savois y J. Bertolni “Monotonous concentration profile and reconstruction at Pt₈₀Fe₂₀ (111): LEED study of a catalyst”, *Surf. Sci.* **238**, 105 (1990).
- [144] T. B. Massalski *Binary Alloy Phase Diagram*. ASM International (1990).
- [145] N. Li y B. M. Lairson “Magnetic recording on FePt and FePtB intermetallic compound media”, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 1077 (1999).
- [146] R. Ristau, K. Barmak, L. Lewis, K. Coffey y J. Howard “On the relationship of high coercivity and L1₀ ordered phase in CoPt and FePt thin films”, *J. Appl. Phys.* **86**, 4527 (1999).
- [147] C. W. White, S. P. Withrow, K. D. Sorge, A. Meldrum, J. D. Budai, J. R. Thompson y L. A. Boatner “Oriented ferromagnetic Fe-Pt alloy nanoparticles produced in Al₂O₃ by ion-beam synthesis”, *J. Appl. Phys.* **93**, 5656 (2003).
- [148] C. P. Luo, S. H. Liou y D. J. Sellmyer “FePt:SiO₂ granular thin film for high density magnetic recording”, *J. Appl. Phys.* **87**, 6941 (2000).
- [149] J. Lyubina, O. Gutfleisch, R. Skomski, K.-H. Muller y L. Schultz “Phase transformations and thermodynamic properties of nanocrystalline FePt powders”, *Scr. Mater.* **53**, 469 (2005).

- [150] C. Suryanarayana “[Mechanical alloying and milling](#)”, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 150 (2001).
- [151] V. M. Chakka, B. Altuncevahir, Z. Q. Jin, Y. Li y J. P. Liu “[Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling](#)”, *J. Appl. Phys.* **99**, 08E912 (2006).
- [152] B. Z. Cui, A. M. Gabay, W. F. Li, M. Marinescu, J. F. Liu y G. C. Hadjipanayis “[Anisotropic SmCo₅ nanoflakes by surfactant-assisted high energy ball milling](#)”, *J. Appl. Phys.* **107**, 09A721 (2010).
- [153] K. Simeonidis, C. Sarafidis, E. Papastergiadis, M. Angelakeris, I. Tsiaoussis y O. Kalogirou “[Evolution of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling](#)”, *Intermetallics* **19**, 589 (2011).
- [154] V. Velasco, A. Martinez, J. Recio, A. Hernando y P. Crespo “[Synthesis and characterization of FePt nanoparticles by high energy ball milling with and without surfactant](#)”, *J. Alloys Compd.* **536**, S13 -S16 (2012).
- [155] V. Velasco, A. Hernando y P. Crespo “[FePt magnetic particles prepared by surfactant-assisted ball milling](#)”, *J. Magn. Magn. Mater.* **343**, 228 (2013).
- [156] H. G. Bagaria, D. T. Johnson, C. Srivastava, G. B. Thompson, M. Shamsuzzoha y D. E. Nikles “[Formation of FePt nanoparticles by organometallic synthesis](#)”, *J. Appl. Phys.* **101**, 104313 (2007).
- [157] K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding y Z. L. Wang “[Ultrafine FePt Nanoparticles Prepared by the Chemical Reduction Method](#)”, *Nano Lett.* **3**, 1647 (2003).
- [158] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase y D. Laughlin “[Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles](#)”, *J. Phys. Chem. B* **108**, 6121 (2004).
- [159] H. Zeynali, S. Sebt, H. Arabi y H. Akbari “[Size Control of FePt Nanoparticles Produced by Seed Mediated Growth Process](#)”, *J. Cluster Sci.* **23**, 1107 (2012).
- [160] M. Delalande, P. R. Marcoux, P. Reiss e Y. Samson “[Core-shell structure of chemically synthesised FePt nanoparticles: a comparative study](#)”, *J. Mater. Chem.* **17**, 1579 (2007).
- [161] M. Chen, J. P. Liu y S. Sun “[One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size](#)”, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8394 (2004).

Bibliografia

- [162] V. Nandwana, K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano y J. P. Liu “Size and Shape Control of Monodisperse FePt Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4185 (2007).
- [163] N. Poudyal, G. S. Chaubey, C.-b. Rong y J. P. Liu “Shape control of FePt nanocrystals”, *J. Appl. Phys.* **105**, 07A749 (2009).
- [164] L. Colak y G. C. Hadjipanayis “Chemically synthesized FePt nanoparticles with controlled particle size, shape and composition”, *Nanotechnology* **20**, 485602 (2009).
- [165] Z. Lu e Y. Yin “Colloidal nanoparticle clusters: functional materials by design”, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6874 (2012).
- [166] S. Yang y X. Luo “Mesoporous nano/micro noble metal particles: synthesis and applications”, *Nanoscale* **6**, 4438 (2014).
- [167] X. Yan, Y. Cui, W. Qi, Y. Su, Y. Yang, Q. He y J. Li “Self-Assembly of Peptide-Based Colloids Containing Lipophilic Nanocrystals”, *Small* **4**, 1687 (2008).
- [168] P. Qiu, C. Jensen, N. Charity, R. Towner y C. Mao “Oil Phase Evaporation-Induced Self-Assembly of Hydrophobic Nanoparticles into Spherical Clusters with Controlled Surface Chemistry in an Oil-in-Water Dispersion and Comparison of Behaviors of Individual and Clustered Iron Oxide Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17724 (2010).
- [169] Q. Shen, L. Jiang, H. Zhang, Q. Min, W. Hou y J.-J. Zhu “Three-dimensional Dendritic Pt Nanostructures: Sonoelectrochemical Synthesis and Electrochemical Applications”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 16385 (2008).
- [170] W. H. Bragg y W. L. Bragg “The Reflection of X-rays by Crystals”, *Proc. R. Soc. Lond. A* **88**, 428 (1913).
- [171] R. Hayn y V. Drchal “Invar behavior of disordered fcc - $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloys”, *Phys. Rev. B* **58**, 4341 (1998).
- [172] J. W. A. Bonakdarpour, D. Stevens, S. Sheng, T. Monchesky, R. Lobel, R. Atanasoski, A. Schmoeckel, G. Vernstrom, M. Debe y J. Dahna “Studies of Transition Metal Dissolution from Combinatorially Sputtered, Nano-Structured $\text{Pt}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}; 0 < x < 1$) Electrocatalysts for PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A61 (2005).

-
- [173] B.-J. Hwang, L. S. Sarma, J.-M. Chen, C.-H. Chen, S.-C. Shih, G.-R. Wang, D.-G. Liu, J.-F. Lee y M.-T. Tang “[Structural Models and Atomic Distribution of Bimetallic Nanoparticles as Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy](#)”, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11140 (2005).
- [174] B. Yang, M. Asta, O. Mryasov, T. Klemmer y R. Chantrell “[Equilibrium monte carlo simulations of Al-L1₀ ordering in FePt nanoparticles](#)”, *Scr. Mater.* **53**, 417 (2005).
- [175] L. Colak. “Chemically Synthesized Fe-Pt Binary Alloy Nanoparticles”. Tesis doct. University of Delaware, (2010).
- [176] O. Margeat, M. Tran, M. Spasova y M. Farle “[Magnetism and structure of chemically disordered FePt₃ nanocubes](#)”, *Phys. Rev. B* **75**, 134410 (2007).
- [177] J. W. Mullin *Crystallization*. Oxford (1993).
- [178] S. Saita y S. Maenosono “[Formation Mechanism of FePt Nanoparticles Synthesized via Pyrolysis of Iron\(III\) Ethoxide and Platinum\(II\) Acetylacetonate](#)”, *Chem. Mater.* **17**, 6624 (2005).
- [179] C. Srivastava, J. Balasubramanian, C. H. Turner, J. M. Wiest, H. G. Bagaria y G. B. Thompson “[Formation mechanism and composition distribution of FePt nanoparticles](#)”, *J. Appl. Phys.* **102**, 104310 (2007).
- [180] S. J. A. Figueroa, S. J. Stewart, T. Rueda, A. Hernando y P. de la Presa “[Thermal Evolution of Pt-Rich FePt/Fe₃O₄ Heterodimers Studied Using X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy](#)”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5500 (2011).
- [181] C. Zhang, H. Wang, Y. Mu, J. Zhang y H. Wang “[Structural and compositional evolution of FePt nanocubes in organometallic synthesis](#)”, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 615 (2014).
- [182] S. Momose, H. Kodama, T. Uzumaki y A. Tanaka “[Fine Tuning of the Sizes of FePt Nanoparticles](#)”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1147 (2005).
- [183] C. Srivastava, D. E. Nikles y G. B. Thompson “[Compositional evolution during the synthesis of FePt nanoparticles](#)”, *J. Appl. Phys.* **104**, 064315 (2008).
- [184] J. Luo, L. Han, N. N. Kariuki, L. Wang, D. Mott, C.-J. Zhong y T. He “[Synthesis and Characterization of Monolayer-Capped PtVFe Nanoparticles with Controllable Sizes and Composition](#)”, *Chem. Mater.* **17**, 5282 (2005).

Bibliografia

- [185] N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones y D. Weller “FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles”, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 178 (2003).
- [186] N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong y V. P. Dravid “Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles”, *Nano Lett.* **4**, 383 (2004).
- [187] Y. Lu y J. D. Miller “Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy”, *J. Colloid Interface Sci.* **256**, 41 (2002).
- [188] A. Dwivedi, S. A. Siddiqui, N. Misra, K. Raj, O. Prasad, L. Sinha y N. Misra. “FTIR Spectra and Vibrational Spectroscopy of Lantadene A”, *Der Pharma Chem.* **1**, 162 (2009).
- [189] L. A. Wormell Green y N. T. K. Thanh “High pressure synthesis of FePt nanoparticles with controlled morphology and Fe content”, *RSC Adv.* **4**, 1168 (2014).
- [190] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes y J. Niepce “Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters”, *J. Solid State Chem.* **163**, 459 (2002).
- [191] A. E. Saunders, P. S. Shah, E. J. Park, K. T. Lim, K. P. Johnston y B. A. Korgel “Solvent Density-Dependent Steric Stabilization of Perfluoropolyether-Coated Nanocrystals in Supercritical Carbon Dioxide”, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15969 (2004).
- [192] P. S. Shah, J. D. Holmes, K. P. Johnston y B. A. Korgel “Size-Selective Dispersion of Dodecanethiol-Coated Nanocrystals in Liquid and Supercritical Ethane by Density Tuning”, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2545 (2002).
- [193] V. Perez-Dieste, O. M. Castellini, J. N. Crain, M. A. Eriksson, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J. L. McChesney, F. J. Himpsel, C. T. Black y C. B. Murray “Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5053 (2003).
- [194] R. L. Penn y J. F. Banfield “Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals”, *Science* **281**, 969 (1998).
- [195] B. Bian, W. Xia, J. Du, J. Zhang, J. P. Liu, Z. Guo y A. Yan “Growth mechanisms and size control of FePt nanoparticles synthesized using Fe(CO)_x (x < 5)-oleylamine and platinum(ii) acetylacetonate”, *Nanoscale* **5**, 2454 (2013).

- [196] H. Gu, P.-L. Ho, K. W. T. Tsang, L. Wang y B. Xu “Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-Resistant Enterococci and Other Gram-Positive Bacteria at Ultralow Concentration”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15702-15703 (2003).
- [197] C. Xu, K. Xu, H. Gu, X. Zhong, Z. Guo, R. Zheng, X. Zhang y B. Xu “Nitri-lotriacetic Acid-Modified Magnetic Nanoparticles as a General Agent to Bind Histidine-Tagged Proteins”, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3392 (2004).
- [198] D. K. Kim, D. Kan, T. Veres, F. Normadin, J. K. Liao, H. H. Kim, S.-H. Lee, M. Zahn y M. Muhammed “Monodispersed Fe-Pt nanoparticles for biomedical applications”, *J. Appl. Phys.* **97**, 10Q918 (2005).
- [199] S. Maenosono, T. Suzuki y S. Saita “Superparamagnetic FePt nanoparticles as excellent MRI contrast agents”, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, L79 (2008).
- [200] S.-W. Chou, Y.-H. Shau, P.-C. Wu, Y.-S. Yang, D.-B. Shieh y C.-C. Chen “In Vitro and in Vivo Studies of FePt Nanoparticles for Dual Modal CT/MRI Molecular Imaging”, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13270-13278 (2010).
- [201] S. Maenosono y S. Saita “Theoretical assessment of FePt nanoparticles as heating elements for magnetic hyperthermia”, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 1638 (2006).
- [202] M. S. Seehra, V Singh, P Dutta, S Neeleshwar, Y. Y. Chen, C. L. Chen, S. W. Chou y C. C. Chen “Size-dependent magnetic parameters of fcc FePt nanoparticles: Applications to magnetic hyperthermia”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 145001 (2010).
- [203] V. Salgueiriño-Maceira, L. M. Liz-Marzán y M. Farle “Water-Based Ferrofluids from $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ Nanoparticles Synthesized in Organic Media”, *Langmuir* **20**, 6946-6950 (2004).
- [204] R. Massart “Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media”, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247 (1981).
- [205] E. Kneller y R. Hawig “The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets”, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3560 (1991).
- [206] R. Coehoorn, D. de Mooij y C. de Waard “Meltspun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase”, *J. Magn. Magn. Mater.* **80**, 101 (1989).
- [207] W. H. Meiklejohn y C. P. Bean “New Magnetic Anisotropy”, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).

Bibliografia

- [208] K. T. C.H. Yu C.C.H. Lo y S. Tsang “[Tailoring FePt-Fe₃O₄ exchange spring coupling magnet in silica](#)”, *NSTI Nanotech* **1**, 415 (2006).
- [209] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase y D. Laughlin “[Reduction of Sintering during Annealing of FePt Nanoparticles Coated with Iron Oxide](#)”, *Chem. Mater.* **17**, 620 (2005).
- [210] J. V. Lyubina. “Nanocrystalline Fe-Pt alloys phase transformations, structure and magnetism”. Tesis doct. Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, (2006), -.
- [211] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella y F. B. Prinz *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2nd edition (2009).
- [212] L. Carrette, K. A. Friedrich y U. Stimming “[Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications](#)”, *Chem. Phys. Chem.* **1**, 162 (2000).
- [213] www.fuelcelltoday.com.
- [214] C. Wang, N. M. Markovic y V. R. Stamenkovic “[Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction](#)”, *ACS Catalysis* **2**, 891 (2012).
- [215] C.-L. Lee, Y.-J. Chao, C.-H. Chen, H.-P. Chiou y C.-C. Syu “[Graphite-nanofiber-supported porous Pt-Ag nanosponges: Synthesis and oxygen reduction electrocatalysis](#)”, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 15045 (2011).
- [216] W. Chen, J. Kim, S. Sun y S. Chen “[Electrocatalytic Reduction of Oxygen by FePt Alloy Nanoparticles](#)”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 3891 (2008).
- [217] N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullon y J. Feliu “[Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions](#)”, *Electrochim. Acta* **55**, 794 (2010).
- [218] C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. Gong, M. B. Vukmirovic, W.-p. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong y R. R. Adzic “[Enhanced Electrocatalytic Performance of Processed, Ultrathin, Supported Pd-Pt Core-Shell Nanowire Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction](#)”, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9783 (2011).
- [219] W. Chen, J. Kim, S. Sun y S. Chen “[Composition Effects of FePt Alloy Nanoparticles on the Electro-Oxidation of Formic Acid](#)”, *Langmuir* **23**, 11303 (2007).

- [220] H. You, S. Yang, B. Ding y H. Yang “Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications”, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2880 (2013).
- [221] G. Fu, K. Wu, J. Lin, Y. Tang, Y. Chen, Y. Zhou y T. Lu “One-Pot Water-Based Synthesis of Pt-Pd Alloy Nanoflowers and Their Superior Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction and Remarkable Methanol-Tolerant Ability in Acid Media”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 9826 (2013).
- [222] F. J. F. Carretero. “Síntesis y caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible.” Tesis doct. Universidad Politécnica de Valencia, (2008).
- [223] A. J. Bard y L. R. Faulkner *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley 2nd ed. (2001).
- [224] R. Davis, G. Horvath y C. Tobias “The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions”, *Electrochim. Acta* **12**, 287 (1967).
- [225] A. Stassi, C. Do Kyung Kimurso, V. Baglio, A. Di Blasi, V. Antonucci, A. Arico, A. Castro Luna, A. Bonesi y W. Triaca “Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts”, *J. Appl. Electrochem.* **36**, 1143 (2006).
- [226] V. S. Murthi, R. C. Urian y S. Mukerjee “Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts”, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11011 (2004).
- [227] M. A. Watzky y R. G. Finke “Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth”, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10382 (1997).
- [228] T. Sugimoto *Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*. Taylor & Francis (2000).
- [229] A. Volmer M. Weber “Nucleus formation in supersaturated systems”, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
- [230] N. T. K. Thanh, N. Maclean y S. Mahiddine “Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution”, *Chem. Rev.* **114**, 7610 (2014).

Bibliografia

- [231] R. Williams, P. Yocom y F. Stofko “[Preparation and properties of spherical zinc sulfide particles](#)”, *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 388 (1985).
- [232] P. Voorhees “[The theory of Ostwald ripening](#)”, *J. Stat. Phys.* **38**, 231 (1985).
- [233] D. Li, M. H. Nielsen, J. R. I. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield y J. J. De Yoreo “Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment”, *Science* **336**, 1014 (2012).
- [234] E. E. Finney y R. G. Finke “[The Four-Step, Double-Autocatalytic Mechanism for Transition-Metal Nanocluster Nucleation, Growth, and Then Agglomeration: Metal, Ligand, Concentration, Temperature, and Solvent Dependency Studies](#)”, *Chem. Mater.* **20**, 1956 (2008).

Lista de publicaciones

Publicaciones relacionadas con esta tesis

- 1. Synthesis and characterization of FePt nanoparticles by high energy ball milling with and without surfactant**
V. Velasco, A. Martínez, J. Recio, A. Hernando, P. Crespo.
Journal of Alloys and Compounds **536**, S13 (2012)
- 2. FePt magnetic particles prepared by surfactant-assisted ball milling**
V. Velasco, A. Hernando, P. Crespo.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **343**, 228 (2013)
- 3. On the stability of AuFe alloy nanoparticles**
V. Velasco, D. Pohl, A. Surrey, A. Bonatto-Minella, A. Hernando, P. Crespo, B. Rellinghaus.
Nanotechnology **25**, 215703 (2014)
- 4. Chemically synthesized Au-Fe₃O₄ nanostructures with controlled optical and magnetic properties**
V. Velasco, L. Muñoz, E. Mazarío, N. Menéndez, P. Herrasti, A. Hernando, P. Crespo.
Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 035502 (2015)
- 5. Particle interactions in liquid magnetic colloids by Zero Field Cooled measurements: Effects on heating efficiency**
P. de la Presa, Y. Luengo, V. Velasco, M. P. Morales, M. Iglesias, S. Ventemillas-Verdaguer, P. Crespo, A. Hernando.
The Journal of physical chemistry -, aceptado (2015)
- 6. Polyvalent route of synthesis of FePt nanostructures**
V. Velasco, J. G. Ovejero, F. Abel, P. Herrasti, G. Hadjipanayis, A. Hernando, P. Crespo.
En preparación -, - (-)

7. FePt nanoparticles and clusters for oxygen reduction reaction in basic medium

V. Velasco, J. G. Ovejero, P. Crespo, P. Herrasti.
En preparación -, - (-)

Otras publicaciones

1. Electrochemical synthesis and magnetic properties of goethite single crystal nanowires

A. Llavona, A. Prados, V. Velasco, P. Crespo, M. C. Sánchez, L. Pérez.
Crystal Engineering Communications **15**, 4905 (2013)

2. Comparison of different methodologies for obtaining nickel nanoferrites

R. Galindo, N. Menéndez, P. Crespo, V. Velasco, O. Bomati-Miguel, D. Díaz-Fernández, P. Herrasti.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **361**, 118 (2014)

3. γ -Fe₂O₃ by sol-gel with large nanoparticles size for magnetic hyperthermia application

O. M. Lemine, K. Omri, M. Iglesias, V. Velasco, P. Crespo, P. de la Presa, L. El Mir, H. Bouzid, A. Yousif, A. Al-Herajry.
Journal of Alloys and Compounds **607**, 125 (2014)

4. Short range order fluctuations and itinerant ferromagnetism in Ni₃Al

V. Velasco, P. Crespo, P. Marín, A. García-Escorial, M. Lieblich, J. M. González-Calbet, F. Yndurain, A. Hernando.
Solid State Communications **201**, 111 (2014)

5. Magnetism, microstructure and first principles calculations of atomized and annealed Ni₃Al

A. García-Escorial, P. Crespo, A. Hernando, M. Lieblich, P. Marín, V. Velasco, F. Yndurain.
Journal of Alloys and Compounds **615**, S645 (2014)